This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

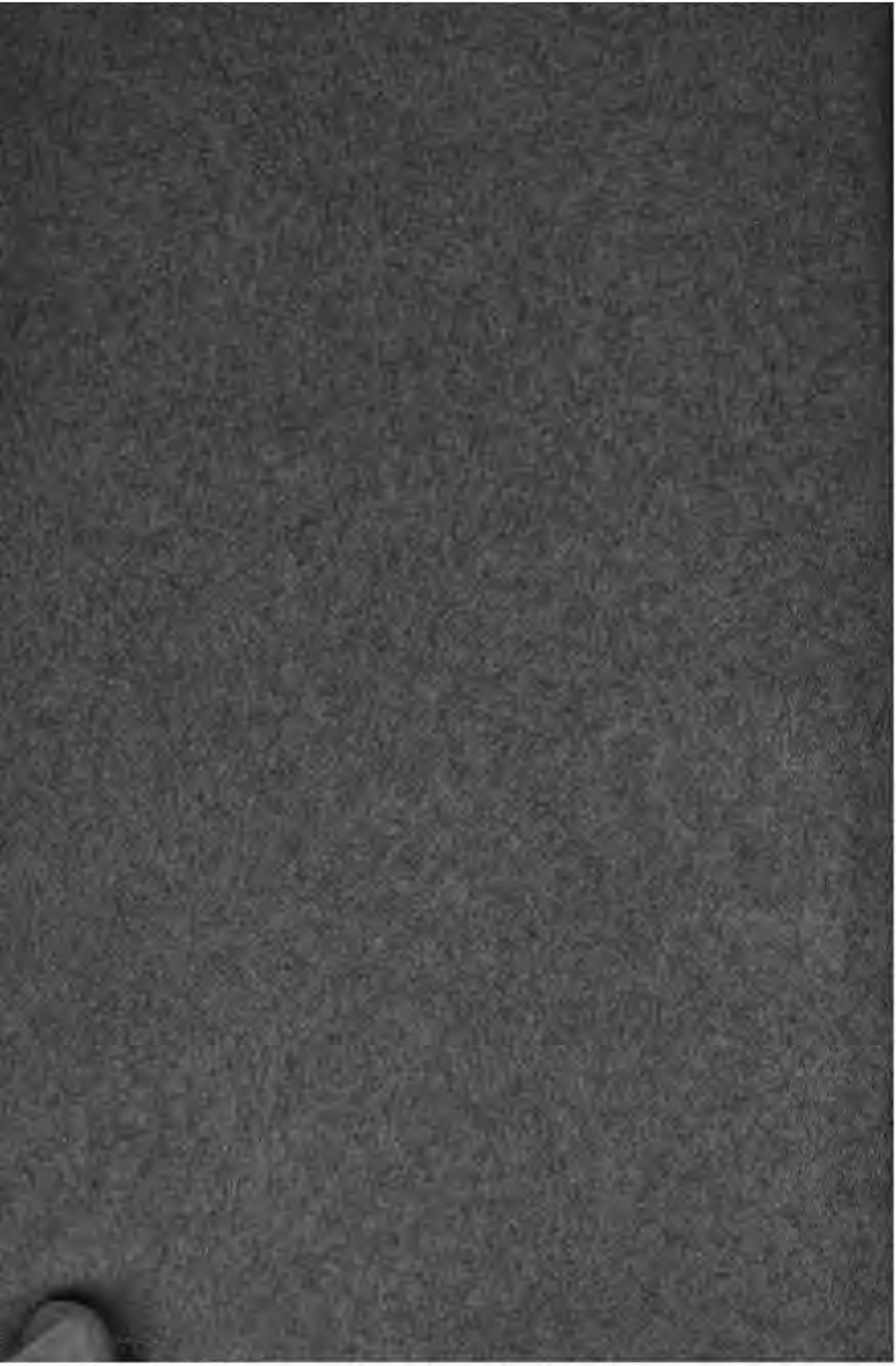
**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 100 479

# Svante Arrhenius
# Theorien der Chemie

QZ. 1B 1906



# THEORIEN DER CHEMIE

Nach Vorlesungen

gehalten an der

Universität von Kalifornien
zu Berkeley

von


## Svante Arrhenius


Mit Unterstützung des Verfassers aus dem englischen Manuskript
übersetzt von

**Alexis Finkelstein**


Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1906.

QD453
A11

Main Lib.
Physiol. Lab.

gift of
CROCKER

# Vorwort.

Die vorliegenden Vorlesungen wurden während des Sommers 1904 in Berkeley an der Universität von Californien gehalten.

Ich habe lange gewünscht, eine zusammenhängende Darstellung von der Entwicklung der Theorien der allgemeinen Chemie zu geben. Das schien umsomehr wünschenswert, als die neuesten Erweiterungen dieser Wissenschaft oft, von Anhängern wie Gegnern, als etwas ganz neues betrachtet worden sind, was ohne Zusammenhang mit den Fortschritten der früheren Zeit wäre.

Es scheint die Meinung vieler zu sein, dass die neuen Entwicklungen umsomehr zu bewundern seien, je unabhängiger von den alten chemischen Theorien sie wären. Meiner Meinung nach ist das ganz falsch. Gerade die Tatsache, dass die neuen theoretischen Entdeckungen ursprünglich aus den alten allgemein anerkannten Ideen herausgewachsen sind, ist für mich ihr verheissungsvollster Zug. Ich hoffe in diesen Vorlesungen zeigen zu können, dass die neuen Kapitel der theoretischen Chemie eine konsequente und notwendige Weiterführung der alten Lehren sind, auf demselben Wege, den die Chemie in ihrer Entwicklung als exakte Wissenschaft während des letzten Jahrhunderts gegangen ist. Gelehrte, die es für möglich halten, die modernen Teile dieses wissenschaftlichen Baus zu untergraben, würden bei gründlicher Erwägung finden, dass sie, um bei ihrem Versuch Erfolg zu haben, auch die angrenzenden älteren Teile niederreissen müssten, die doch nach ihrer eigenen Ueberzeugung so fest stehen, dass auch die schwersten Angriffe sie nicht stürzen können. Solche Gegner täten deshalb besser, einige Bausteine durch neue zu ersetzen, oder die Fassade schöner auszuarbeiten, oder auch das Fundament zu verstärken. Aber sie sollten den Stil des neuen Gebäudes nicht zu ändern versuchen, denn dieser Stil ist der Ausdruck der modernen Arbeitsweise und der Natur des wissenschaftlichen Baumaterials. Arbeitsweise und Material sind im grossen und ganzen fast dieselben geblieben seit der Zeit, als Boyle, Lavoisier, Richter und Dalton die ersten Grundsteine zum Gebäude der modernen Chemie legten.

Wenn wir die geschichtliche Entwicklung unserer Wissenschaft betrachten, so finden wir, dass die neuen Baumeister sehr oft, ja fast immer, die Pläne der älteren Teile nicht kannten, oder wenigstens sie nicht beachteten, während sie ihr eignes Werk ausführten. Trotzdem beobachten wir, dass derselbe Stil in neuer und alter Zeit angewandt worden ist. Das kommt davon, dass wir gelernt haben, die von Generationen gesammelte Erfahrung bei unserer Arbeit, wenn auch unbewusst, zu benutzen. Es hat kaum Wert, zu untersuchen, ob der Bau schneller fortgeschritten wäre, wenn die Forscher von heute immer die Baupläne der alten Meister vor ihrem Geiste gehabt hätten. Ich kann nur meine persönliche Meinung dahin aussprechen, dass die jetzige Arbeitsweise die fruchtbarste ist. In der Tat ändert sich die Arbeitsmethode allmählich in dem Maasse, als besseres Werkzeug gefunden wird, und gleichzeitig modernisieren wir auch, unbewusst und unwillkürlich, durch tausend unmerkliche kleine Veränderungen, die älteren Teile des Gebäudes und bringen sie so in vollkommne Harmonie mit den neuen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der diese Anpassung der alten Teile an die neuen vor sich geht, ist der beste Beweis für die Gesundheit und Kraft unserer theoretischen Ideen. Ich wage zu hoffen, dass alle, die den Ausführungen dieser Vorlesung folgen wollen, zu der Ueberzeugung kommen werden, dass die neuen Entwicklungen der theoretischen Chemie sich dieser Probe mit guter Zuversicht unterziehen können.

Den in Berkeley gehaltenen Vorträgen habe ich einige Ausführungen zugefügt, die auf neue Publikationen in theoretischen Fragen Bezug haben.

Mein Freund, Dr. Alexis Finkelstein, hat das Buch ins Deutsche übertragen und mit Litteraturnachweisen versehen. Ihm sowohl wie der Verlagsbuchhandlung G. Fock, G. m. b. H. spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus für das Erscheinen dieser Vorlesung in deutschem Gewand.

Schliesslich möchte ich mit der Veröffentlichung dieser Vorlesungen meinen californischen Freunden einen Gruss senden, die mir in ihrem schönen Lande einen liebenswürdigen, unvergesslichen Empfang bereitet haben.

Stockholm, Oktober 1905.

Der Verfasser.

# Inhalt.


Seite

Vorrede . . . . . III

Kap. 1. Einleitung. Der Nutzen der Theorien . . . . . 1

Theorien und Hypothesen. Unterschied. Wert der Theorien. Aufeinanderfolge und Entwicklung der Theorien. Einfluss von Versuchsfehlern. Verschiedene Arten von Gesetzen. Gegenseitige Einwirkung der verschiedenen theoretischen Wissenschaftszweige.

Kap. 2. Ältere Theorien in der Chemie. Das Daltonsche Gesetz. 10

Experimentelle Arbeiten im Altertum. Empedokles' Hypothese. Lavoisiers Gesetz von der Erhaltung der Masse. Demokritos' Hypothese. Stöchiometrische Verhältnisse bei der Neutralisation von Säuren und Basen. Proust gegen Berthollet. Das Gesetz der konstanten und multiplen Verhältnisse. Prouts Hypothese. Lockyers Hypothese. Sir W. Ramsays Hypothese.

Kap. 3. Existenz der Hydrate in Lösung . . . . . 19

Die sogenannte Hydrat-Theorie der Lösungen. Mendelejeffs Betrachtungen über das spez. Gewicht von Schwefelsäure-Lösungen. Die elektrische Leitfähigkeit von Schwefelsäurelösungen. Die Gefrierpunkterniedrigung der Essigsäure bei Zusatz von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser (nach Jones). Folgerungen aus der inneren Reibung und elektrischen Leitfähigkeit. Dampfspannung und Gefrierpunkt von Lösungen. Kryohydrate. Siedepunkte von Lösungen.

Kap. 4. Diskussion der Giltigkeit des Daltonschen Gesetzes . . . . . 34

Äther-Wirbel. Hylotropische Gemische. Walds Ansicht. Die drei Aggregatzustände. Einfluss von kapillaren Kräften. Einfluss der Temperatur. Zwischen den Atomen innerhalb des Moleküls kann keine Kraft wirken, die nach dem Gesetz der Schwerkraft wirkt. Ostwalds Ansichten.

Kap. 5. Elektrische Kräfte zwischen Atomen. Das Faradaysche Gesetz 41

Analogie chemischer und elektrischer Kräfte. Die ersten elektrochemischen Versuche (Beccaria, Priestley, Deimann und Troostwyk, Ritter). Voltas Reihe. Die Voltasche Säule. Die Elektrolyse des Wassers. Davys elektrochemische Untersuchungen und Theorie. Berzelius' elektrochemische Reihe der Elemente. Ampères Meinung. Faradays Gesetz. Elektrochemische Äquivalente. Grotthus' Schema. Wanderung der Ionen.

Kap. 6. Elektrische Kräfte zwischen Atomen (Fortsetzung). Die chemische Valenz und Affinität . . . . . 51

Helmholtz' Faraday-Lecture. Positive und negative Ladung desselben Atoms. Äquivalente und Ladungs-Einheiten der Elektrizität.

„Ungesättigte" Verbindungen. Schwierigkeiten. Die elektromotorische Kraft. Die elektrische Anziehung der Ionen. Die chemische Affinität.

Kap. 7. Die Entwicklung der Valenzlehre . . . . . 62

Die Lokalisation der Valenzladungen im Atome. Van't Hoffs und Le Bels asymmetrischer Kohlenstoff. Cis- und Transformen. Emil Fischers asymmetrische Synthese. Molekulare Verbindungen. Berzelius' Ansicht. Werners und Abeggs Modifikation davon. Konstitution des Ammoniaks. Stärke der Doppelbindungen. Elemente, welche Doppelbindungen eingehen. Die Rolle der Elektronen in der Valenzlehre. Die Valenzzahl und Mendelejeffs Schema. Die Koordinationszahl von Werner.

Kap. 8. Zusammensetzung des Atoms. Elektronen . . . . . 77

Kathoden-Strahlen; ihre Absorption. Elektronen und ihre Grösse. Molekulare Entfernungen. J. J. Thomsons Theorie. Mendelejeffs Schema. Schwierigkeiten. Die Masse ist vielleicht ein elektromagnetisches Phänomen. Kaufmanns Messungen. Rutherfords Ansichten.

Kap. 9. Theorie der Gase . . . . . 94

Das Boylesche Gesetz. Gay-Lussacs Entdeckung. Das Gesetz der Verbindungs-Volumen. Avo'gadros Hypothese. Abnorme Gasdichten. Partielle Dissoziation. Die kinetische Gastheorie. Energie der Gase. Maxwells Gesetz der Geschwindigkeits-Verteilung. Diffusion, innere Reibung und Wärmeleitfähigkeit. Dimensionen der Moleküle. Anzahl der Moleküle in 1cc Gas. Stoneys Theorie der Planetatmosphären.

Kap. 10. Chemische Kinetik und Statik . . . . . 113

Stärke der Säuren. Bergmans Theorie. Berthollets und Gay-Lussacs Ansichten. Roses Arbeiten. Studium der chemischen Gleichgewichte von Marggraf bis Malaguti. Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenzel, Malaguti, Wilhelmy. Die Esterbildung, Berthelot und Péan de St. Gilles. Verseifung. Warder. Salzwirkung. Ätherbildung, Williamson. Clausius' Hypothese über Elektrolyte. Theorie von Guldberg und Waage. Die relative Avidität, Messungen von Thomsen und Ostwald. Das Gleichgewicht bei der Esterbildung. van't Hoffs Rechnungen. Horstmanns theoretische Forschungen. Ostwalds Arbeiten.

Kap. 11. Der Einfluss von Temperatur und Druck. Dissoziation . . . . 125

St. Claire Devilles Forschungen. Dissoziation des Jods. Die Gleichungen von Planck und van't Hoff. Dissoziation von Brom und $N_2O_4$. Dissoziation von Jodwasserstoffsäure und Amylenbromhydrat. Heterogenes Gleichgewicht. Kalziumkarbonat. Salzhydrate. Kondensierte Systeme. Eis, Wasser und Dampf. Kristallammoniak. Gibbs' Phasenregel.

Kap. 12. Osmotischer Druck; allgemeine Gesetze gelöster Stoffe . . . . 134

Aktive und inaktive Moleküle. van't Hoffs Gesetz. Raoults Forschungen über Gefrierpunkt, Siedepunkt und Dampfdruck von Lösungen. Guldbergs Ableitung. Isotonische Lösungen (De Vries). Traubes Zellen. Pfeffers Versuche. van't Hoffs Rechnung. Experimentelle Daten. Feste Lösungen.

Kap. 15. Elektrolytische Dissoziation . . . . . 144

Berechnung des Dissoziationsgrades aus elektrischen und kryoskopischen Messungen. Trennung der Ionen durch Diffusion. Folgerungen aus der

Theorie: additive Eigenschaften. Anwendungen auf die analytische Chemie; auf die physiologische Chemie. Farbe der Lösungen. Ostwalds Verdünnungsgesetz. Allgemeines Gleichgewicht, Avidität. Hydrolyse. Neutralisation. Leitfähigkeit des Wassers. Reaktionsgeschwindigkeit. Nernsts Diffusionstheorie. Diffusion von Säuren und Basen in Gegenwart ihrer Salze. Elektromotorische Kräfte.

Kap. 14. Ungelöste Probleme. Einwände . . . . . 162

Das Verdünnungsgesetz starker Elektrolyte. Konzentrierte Lösungen. Die Abweichungen starker Elektrolyte. Lösungen in andren Mitteln als Wasser. Empirische Regeln für die Leitfähigkeit starker Elektrolyte. Rudolphis und van't Hoffs Verdünnungsgesetze. Isohydrische Lösungen. Reibung der Ionen. Schluss.

# 1. Kapitel: Einleitung: Der Nutzen der Theorie.

In der folgenden Reihe von Vorlesungen werde ich die Ehre haben, Ihnen einen Ueberblick über die Entwicklung der Theorie in der Chemie zu geben.

Um also mit dem Anfang anzufangen, müssen wir uns fragen: „Was ist die charakteristische Eigenschaft einer Theorie?" Die meisten meinen: „Theorie ist etwas unpraktisches". Nichts kann weniger richtig sein. Das gerade Gegenteil ist wahr. Boltzmann sagt: „Die Theorie ist das denkbar praktischste, die Quintessenz der Praxis." Als Beispiel führt er die Theorie der Elektrizitätsleitung an, die zum grössten Teil im Ohmschen Gesetz enthalten ist. Ehe Ohm dies Gesetz, das er aus theoretischen Betrachtungen ableitete, formuliert hatte, war eine endlose Anzahl Experimente angestellt worden, um den Zusammenhang zwischen der Stärke eines Stromes und der Anzahl Voltascher Zellen, die ihn hervorbrachten, zu finden. Die Stromstärke wurde dabei nach der Helligkeit der Funken bei der Unterbrechung, oder nach dem Ausschlag eines Magneten geschätzt. Indessen hatten die Zellen keinen konstanten Widerstand und ihre elektromotorische Kraft änderte sich auch mit der Zeit, so dass es sehr schwer war, auf rein experimentellem Wege das Gesetz der gesuchten Beziehung zu finden.

Nun wendete Ohm[1]) Deduktionen an, die er hauptsächlich Fouriers Resultaten in den klassischen Untersuchungen über die Wärmeleitung entnahm. Genau wie der Wärmestrom durch ein Parallelepipedon, dessen Enden bei den konstanten Temperaturen $T_0$ und $T_1$ gehalten werden, dem Querschnitt des Parallelepipedons proportional und seiner Länge umgekehrt proportional ist, ferner proportional ist der Temperaturdifferenz $(T_1 - T_0)$ und einer Konstanten, die die spezifische Wärmeleitfähigkeit heisst und dem Stoff eigentümlich ist, aus dem das Parallelepipedon besteht: Genau in derselben Weise sollte der Elektrizitäts-

[1]) Vgl. Ohm, Die galvanische Kette, Neudruck Leipzig u. Wien 1887, Toeplitz u. Deuticke.

strom durch ein Parallelepipedon (z. B. einen Zilinder oder einen Draht) dem Querschnitt proportional und der Länge umgekehrt proportional sein, ferner proportional der elektrischen Potentialdifferenz der Endflächen und einer Konstanten, die die spezifische elektrische Leitfähigkeit heisst und dem Stoff eigentümlich ist. So kam Ohm auf sein Gesetz und jedes Experiment, das seither über die Stärke elektrischer Ströme angestellt worden ist, hat es bestätigt.

Aber auch wenn Ohms Gesetz nur für schwache Ströme gälte, und sich bei starken Strömen Abweichungen gezeigt hätten, so wäre es doch vom höchsten Nutzen gewesen. Dank seiner quantitativen Formulierung wurde es möglich, die Stärke eines gegebenen Stromes zu berechnen und diese berechnete Stärke mit der beobachteten zu vergleichen. Wenn nun beides nicht innerhalb der Versuchsfehler übereingestimmt hätte, hätten wir nach dem Grunde dieser Abweichung suchen müssen. Dann hätten wir gefunden, entweder dass die elektromotorische Kraft (d. i. die Potentialdifferenz), die an den Enden des Drahtes lag, nicht den Wert hatte, der in der Rechnung benutzt war, oder dass die Konstante des Drahtes, die seine elektrische Leitfähigkeit darstellt, falsch angenommen war. Dann hätten wir einen neuen Versuch angestellt und darauf geachtet, dass die elektromotorische Kraft und die Leitfähigkeit genau den angenommenen Wert hatten, und nun beobachtet, ob der Wert des Stromes gleich dem bei der ersten Beobachtung war, oder gleich dem berechneten Werte, soweit die Versuchsfehler es erlauben. Im zweiten Falle wäre ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit des Gesetzes erbracht. Dieser ist von so vielen Beobachtern gegeben worden, dass, wenn der erste Fall je eintreten sollte, wir den Schluss ziehen dürften, dass wir entweder eine neue bisher unbekannte Erscheinung gefunden oder einen Irrtum bei der Messung begangen hätten. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, müssten wir eine neue Prüfung mit noch grösserer Sorgfalt vornehmen. Ohne die Theorie wären keine Veranlassungen zu neuen und noch genaueren Untersuchungen vorhanden gewesen. Im allgemeinen hat eine Theorie, die konzis in einer Formel ausgedrückt ist, und in einer grossen Anzahl von Fällen bestätigt ist, den grössten praktischen Wert: denn sie gestattet uns den Wert einer der Grössen, die in der Formel vorkommen (z. B. die Stärke eines Stromes), zu berechnen — und viel genauer als wir sie experimentell bestimmen könnten — wenn die anderen bekannt sind. So ist die Theorie der grösste Förderer wissenschaftlicher Forschung.

Kehren wir zu Ohms Gesetz zurück, so finden wir, dass es zu Untersuchungen Anlass gibt, die den Einfluss von Wärme, Druck und Zeit auf die Leitfähigkeit verschiedener Stoffe betreffen, sowie den Ein-

fluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Diese Untersuchungen haben dann wieder in unserer Zeit die elektrolytische Dissoziations-Theorie ergeben. In dieser Theorie wurde Ohms Gesetz mit anderen Gesetzen gemeinschaftlich benutzt, die aus van't Hoffs Theorie über den Gefrierpunkt von Lösungen herflossen.

Bevor eine Theorie aufgestellt ist, findet man gewöhnlich, dass eine Hypothese benutzt wird, die sich später zu einer Theorie entwickeln kann. Solch eine Hypothese war z. B. die Annahme, dass die elektromotorische Kraft (proportional der Anzahl benutzter Zellen), die Triebkraft des elektrischen Stromes ist, der als die Bewegung eines Stoffes durch die Leitungsdrähte betrachtet werden kann. (Zu Ohms Zeit wurden Wärme und Elektrizität für Stoffe angesehen.) Auf diese Hypothese mussten sich alle Untersuchungen vor Ohm gründen, die den Zusammenhang zwischen der Anzahl wirkender Zellen und der Stromstärke zum Gegenstand hatten.

Ohm verwandelte diese etwas verschwommene und unvollkommene Hypothese in ein Gesetz. Die quantitative Formulierung, d. h. die Aufstellung einer durch eine Formel ausgedrückten Beziehung zwischen mehreren, quantitativ messbaren Grössen, ist das eigentliche Kennzeichen eines Gesetzes oder einer Theorie. Das gilt natürlich nur für die sogenannten exakten Wissenschaften, die mit messbaren Quantitäten zu tun haben. Eine rein beschreibende Wissenschaft entwickelt sich in dem Masse zu einer exakten, wie sie Theorien in diesem Sinne einführt, und gerade die Entwicklung, die die Chemie im letzten Jahrhundert in dieser Richtung genommen hat, kann als eine der besten Illustrationen unseres Satzes gelten.

Die Einführung statistischer Methoden in die Biologie, wie sie in modernen physiologischen Untersuchungen über die Entwicklung lebender Organismen geschehen ist, erlaubt die Aufstellung von Theorien auch in diesen Gebieten der Wissenschaft. Das Wort Theorie wird in den biologischen Wissenschaften oft gleichbedeutend mit Hypothese gebraucht; das hat aber mit unseren Betrachtungen über Theorien in den exakten Wissenschaften nichts zu tun.

Das Hauptkennzeichen der Theorie ist, wie eben gesagt, ihre Beziehung auf Quantitäten. Daher müssen Messinstrumente in Gebrauch sein, ehe eine Theorie aufgestellt werden kann. Solch ein Instrument war bei Ohms Theorie des elektrischen Stromes das eben von Schweigger konstruierte Galvanometer.

Nach dieser Definition verdient die sogenannte Phlogiston-Theorie nicht den Namen einer solchen, denn es gab kein Instrument, das dazu bestimmt gewesen wäre, die Menge des Phlogistons zu messen, das sich

mit den Metallkalken (-Oxiden) zu Metallen verbinden sollte. Es war nur eine Hypothese, die sich zu einer Theorie hätte entwickeln können, wenn jemand den Begriff des Phlogistons klar herausgearbeitet und dieses gemessen hätte. So wäre es z. B. möglich gewesen, die Menge Phlogiston, die bei der Oxidation eines Metalls entstehen sollte, mit der Wärmemenge gleich zu setzen, die sich während dieses Vorganges entwickelt, und sie kalorimetrisch zu messen. (Tatsächlich entspricht die alte Vorstellung des Phlogistons sehr nahe der Wärmemenge). Aber statt des Kalorimeters benutzte Lavoisier die Wage, um die Erscheinung der Kalzination zu verfolgen, und fand, dass genau soviel Sauerstoff während der Kalzination eines Metalls verschwindet, als das Metall an Gewicht zunimmt. Er wandte Zinn, Blei und Quecksilber an.

Er begründete deshalb die Theorie, dass die Kalzination in einer Verbindung des Metalls mit Sauerstoff besteht, und bewies seine Theorie mit quantitativen Messungen. Mit dieser Theorie stimmte die alte Phlogiston-Hypothese, der jede quantitative Grundlage fehlte, nicht überein, und wurde deshalb verlassen.

Die quantitative Benutzung der Wage ergab später die Atomtheorie von Dalton, deren Hauptkennzeichen das Gesetz der multiplen Proportionen ist. Diese Theorie war die Entwicklung der Atomhypothese von Demokritos, die der Wissenschaft schon etwa 2300 Jahre bekannt gewesen war.

Wie wir gesehen haben, haben Theorien eine höchst wichtige praktische Seite für die Oekonomie der experimentellen Arbeit. Die Arbeit eines Experimentators, der ohne den leitenden Einfluss einer Theorie die Beziehung zweier Faktoren zu finden sucht, die von Einfluss auf eine Erscheinung sind, lässt sich mit der Arbeit eines Ingenieurs vergleichen, der zwei Städte, die auf den entgegengesetzten Seiten einer Bergkette liegen, durch einen Tunnel miteinander verbinden will, und der den ganzen Berg abträgt, um sicher zu sein, die kürzeste und bequemste Verbindung zu finden. Der wissenschaftliche Arbeiter, der eine Theorie benutzt, bildet sich eine Meinung, welches der beste Weg zur Lösung des Problemes sei. Er ist mit dem Ingenieur zu vergleichen, der durch vorhergehende Erwägungen eine Ansicht über die relative Lage der zwei Städte und der Bergkette gewonnen hat, und mit Hilfe seiner Instrumente die Richtung angibt, in der zu beiden Seiten des Berges seine Arbeiter das Tunnelloch bohren müssen. Wenn die Ansicht des Ingenieurs nicht ganz korrekt war, so werden die Richtungen, die er angegeben hat, sich in der Mitte des Berges nicht genau treffen, sondern die Axe des einen Bohrlochs wird einige Meter von der des anderen entfernt

liegen. Dafür müssen hinterher kleine Korrektionen angebracht werden, indem man am Treffpunkt das Bohrloch erweitert.

Ebenso mögen die theoretischen Betrachtungen den wissenschaftlichen Arbeiter etwas abseits führen, sie müssen dann ein wenig korrigiert und verbessert werden. Aber mit Hilfe seiner quantitativen Messungen findet er das Naturgesetz, das die beiden zu prüfenden Faktoren verbindet. Um seine Theorie aufzubauen, muss der Forscher meistens zunächst eine Reihe vorläufiger Messungen anstellen, um eine leitende Hypothese zu gewinnen.

Aus dem was wir gesagt haben, wird der ausserordentliche Wert von Theorien klar hervorgehen. Aber man soll Theorien immer nur als ein Hilfsmittel betrachten, als ein Instrument, oder Werkzeug. Viele, denen die theoretische Arbeit nicht geläufig ist, geben der Meinung Ausdruck, dass eine Theorie den Charakter einer absoluten Wahrheit und Gewissheit haben müsste. Sie sprechen z. B. der Emissionstheorie des Lichtes den Wert ab, weil sie von der Schwingungstheorie des Lichtes abgelöst worden ist, und da sie hören, dass auch diese Theorie gestürzt ist und durch die elektromagnetische Lichttheorie ersetzt ist, so schütteln sie ihr Haupt und vertrauen uns an, dass sie es für besser hielten, die Zeit für die Ausarbeitung von Theorien zu sparen, und sie statt dessen für Versuche zu verwenden. Solche Leute wissen die fruchtbare Anwendung, die N e w t o n der Emissionstheorie gab, nicht ihrem Werte nach zu schätzen, und ebensowenig die wunderbare Entwicklung, zu der die Undulationstheorie der Optik verhalf. Die Ansicht dieser Leute ist ebenso begründet wie die eines Handwerkers, der sein Werkzeug wegwirft, weil doch früher oder später verfeinerte Maschinen an die Stelle treten werden.

Wir hören auch recht oft die Ansicht, dass eine Theorie wenig oder keinen Wert hat, weil es möglich sein könnte, eine andere Theorie auf andrer Grundlage auszuarbeiten. Das ist gerade so gescheit, wie wenn man ein Instrument, das man besitzt, wegwerfen wollte, weil es vielleicht möglich sein könnte, ein besseres Instrument aus andrem Material zu bauen, ohne zu warten, bis es da ist und schneller oder besser arbeitet als das alte.

Wir haben den alten Vergleich zwischen einer Theorie und einem Instrument oder Werkzeug gezogen, wir könnten nun fragen: als was kann man sich eine Hypothese nach dieser Analogie vorstellen? Eine Hypothese kann mit einem Instrument verglichen werden, dessen Name auf die charakteristische Endung „skop“ ausgeht, z. B. Elektroskop, wenn die Theorie ein Intsrument vorstellt, das auf „meter“ endigt, z. B. Elektrometer. Ein Elektroskop lässt uns erkennen, ob ein Körper mit

freier Elektrizität geladen ist und weiter nichts. Ebenso hat die Hypothese eine qualitative Bedeutung und sagt nichts über die Quantität aus. Nun kann man ein Elektroskop so durcharbeiten, dass es ein Elektrometer wird, z. B. indem man hinter den Goldblättchen des Elektroskops eine Skala befestigt. Wir haben dann ein Hankelsches oder Exnersches Elektrometer vor uns. Diese sind absolut genommen ziemlich unvollkommen, aber tun ausgezeichnete Dienste für viele Zwecke. Das absolute Elektrometer und das Quadrantelektrometer von Lord Kelvin können auch als sehr vervollkommnete Ausführungen des Goldblatt-Elektroskops angesehen werden.

In derselben Art ist es im allgemeinen möglich, eine Hypothese mittels quantitativer Messungen zu einer Theorie umzuarbeiten. Mit Hilfe der neuen Theorie nehmen wir grosse Reihen von Messungen auf dem neuen Felde vor und entdecken neue Beziehungen zwischen verschiedenen Faktoren oder neue Regeln, die zu neuen Vorstellungen d. h. zu neuen Hypothesen führen. Diese können wiederum später zu Theorien ausgearbeitet werden, die mit der alten Theorie in Verbindung stehen, aus der sie sich entwickelt haben. Diese neuen Theorien können dann als Zweige der alten angesehen werden, und, indem wir in derselben Richtung weiterarbeiten, errichten wir ein System von Nebentheorien, die alle mit der Haupttheorie verbunden sind. Diese Entwicklung der theoretischen Systeme ist das Kennzeichen der modernen exakten Wissenschaft. Als Beispiel einer solchen Theorie, aus der sich Zweige in fast unbegrenzter Anzahl in verschiedenen Teilen der Physik und Chemie entwickelt haben, können wir die Theorie der Aequivalenz verschiedener Energieformen nennen, oder, wie sie gewöhnlich genannt wird, die mechanische Theorie der Wärme.

Die ursprüngliche Hypothese war hier äusserst einfach und kann in die Worte gefasst werden: „Es ist unmöglich ein Perpetuum-Mobile zu konstruieren, d. i. eine Maschine, die Arbeit liefert ohne Energie irgend welcher Art zu verbrauchen".

Unter Carnots Händen entwickelte sich diese Hypothese zuerst wundervoll zu einer grossen Theorie. Dieser Genie-Offizier hatte bei seinen Untersuchungen praktische Ziele im Auge: er wollte eine Theorie der Maschinen geben, die Wärme in Arbeit verwandeln, und deren Bedeutung damals von Jahr zu Jahr zunahm. Seine Arbeiten wurden vergessen und wir sehen Mayer dieselben Hypothesen wie Carnot anwenden und eine Theorie der Aequivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit daraus gestalten. Die Arbeit Mayers wurde geringschätzig beurteilt und nur wenige Gelehrte beachteten sie. Ebenso erging es der gleichzeitigen Arbeit des dänischen Ingenieurs Colding. Aber hinter diesen

Pionieren kam eine neue Reihe theoretischer Denker, vor allem Helmholtz, Kelvin, Maxwell und Clausius, die die Theorien Carnots und Mayers entwickelten, so dass ein theoretisches System emporwuchs, das jetzt die ganze wissenschaftliche Physik und einen grossen Teil der Chemie beherrscht. Die bedeutendsten neuen Erweiterungen dieses Systems verdankt man van't Hoff und Gibbs für chemische Erscheinungen und Bartoli, Boltzmann, Wien und Planck für optische Erscheinungen.

Keine andere Arbeit hat ihren Charakter der modernen Wissenschaft so deutlich aufgeprägt, wie diese theoretische Entwicklung. Es ist daher ganz unbegreiflich, dass die Ansicht ausgesprochen werden und willige Zuhörer finden kann, dass man die theoretische Arbeit lieber bleiben lassen und nur Versuche sammeln und registrieren sollte. Diese Ansicht kann als ein Nachklang von Rousseaus Grundsätzen gelten, wonach der unzivilisierte Zustand für die Menschheit am besten sei.

Bei gewöhnlichen Untersuchungen ist der Phantasie oft eine nur beschränkte Rolle gegeben. Die Aufmerksamkeit ist fast ganz an die exakte Bestimmung des experimentellen Bodens geheftet. Wenn Daten in genügender Anzahl gesammelt sind, dann beginnt die theoretische Ausarbeitung. Dann ist die Hauptsache, die Ergebnisse verschiedener Versuche zu kombinieren und die gemeinschaftlichen und allgemeinen Züge herauszufinden, die zufälligen Besonderheiten aber auszuscheiden, die bei jedem Versuch als Folge der unvermeidlichen Fehler auftreten. Bei dieser Tätigkeit ist der Phantasie die wichtigste Rolle zuerteilt, da sie aus einer unendlichen Anzahl möglicher Kombinationen die einfachste und wahrscheinlichste herausgreifen muss. Oft sind die Experimente nicht genau genug, so dass zufällige Abweichungen das Gesetz ganz verdecken, das wir suchen. Wir können dann auf zwei verschiedenen Wegen vorgehen. Der rationellere ist, die Versuchsmethoden zu verbessern und insbesondere sehr genaue Instrumente zu konstruieren, so dass die Versuchsfehler auf einen niedrigen Wert reduziert werden. Aber bisweilen ist das unmöglich, besonders bei statistischen Arbeiten. Dann müssen wir die Anzahl der Beobachtungen vermehren. Wenn wir 40 Beobachtungen gesammelt haben, so ist der Versuchsfehler des Mittelwertes nur halb so gross, als der des Mittelwerts von zehn, und bei tausend Beobachtungen ist der Fehler nur ein Zehntel so gross wie bei zehn. Allgemein ist der Versuchsfehler des Mittelwerts umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl Beobachtungen. Natürlich ist es sehr mühsam, die Versuchsfehler auf diesem Wege zu reduzieren, aber manchmal ist das die einzige anwendbare Methode. Wenn wir auf diese Weise ein reelles Gesetz gefunden haben, so wird sich in der Abweichung der

beobachteten Mittelwerte von den mit Hilfe des Gesetzes berechneten eine Regelmässigkeit kund tun, in der Art, dass diese Differenzen proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl Beobachtungen abnehmen.

Einige Naturgesetze scheinen exakt giltig zu sein. So sind z. B. Versuche ausgeführt worden um die Giltigkeit des Ohmschen Gesetzes zu prüfen, zwischen den äusserten möglichen Grenzen; die Intensität des Stromes wechselte von dem niedrigsten Wert, den wir mit Hilfe eines Galvanometers noch genau messen können, bis zu den stärksten Intensitäten, die moderne elektrische Maschinen zu erreichen gestatten. Das Ergebnis war, dass keine Abweichung gefunden werden konnte, die die Versuchsfehler überstieg. Andre solche Gesetze sind z. B. Newtons Gesetz der Anziehung zwischen zwei materiellen Körpern, das entsprechende Gesetz von Coulomb für elektrische Quantitäten, Snells Gesetz der Brechung von Lichtstrahlen und die beiden Gesetze der Thermodynamik.

Aber es gibt eine andere Klasse von Gesetzen, die häufiger zu sein scheinen; sie gelten nur innerhalb bestimmter Grenzen. Als Beispiel eines solchen Gesetzes mag das von Boyle oder Mariotte angesehen werden. Dieses Gesetz besagt: Wenn wir eine gegebene Menge eines gasförmigen Stoffes, z. B. Sauerstoff, in ein Gefäss von variablem Volumen einschliessen (z. B. in einen Zilinder, in dem ein Kolben geht), so ist der Druck des Gases dem Volumen des Gefässes umgekehrt proportional. Das gilt für sehr niedrige Drucke, wie Rayleigh[1]) vor kurzem gezeigt hat, aber bei höheren Drucken treten merkliche Abweichungen auf. Die ersten Untersuchungen über Boyles Gesetz führten nicht zur Beobachtung dieser Abweichungen; daher bestand die Meinung, dass das Gesetz genau wäre. Weitere Untersuchungen, die im Anfange des 19. Jahrh. von französischen Gelehrten ausgeführt wurden, zeigten Abweichungen, aber die Experimentatoren waren von der Genauigkeit des Boyleschen Gesetzes so überzeugt, dass sie die ziemlich unbedeutenden Abweichungen übersahen, die sie beobachtet hatten. Wenn wir nun ihre experimentellen Ergebnisse nachprüfen, so finden wir, dass fast alle beobachteten Abweichungen in dieselbe Richtung fallen, nämlich dass bei kleinen Volumen der beobachtete Druck kleiner als der berechnete war. In der Natur der Versuchsfehler liegt es nun, dass sie ebensoviel in die eine Richtung wie in die entgegengesetzte fallen. Fehler, die alle in eine Richtung fallen, nennen wir systematische Fehler, und sie sind einer bestimmten Ursache zuzuschreiben, die stets in derselben Richtung wirkt. Da nun im vorliegenden Falle kein Grund für das Auftreten systematischer Fehler

[1]) Rayleigh, Z. f. phys. Ch. **37**, 713 (1901). **41**, 71 (1905). **42**, 705 (1905)

entdeckt werden kann, hätten die Untersucher des Boyleschen Gesetzes den Schluss ziehen können, dass es bei höherem Druck nicht mehr genau gilt. Genauere und ausgedehntere Arbeiten, besonders von Regnault, Natterer und Amagat zeigten wohl ausgeprägte Regelmässigkeiten in diesen Abweichungen. So wurden die Forscher dazu geführt, ein neues Gesetz zu suchen, das bei äusserst niederen Drucken mit Boyles Gesetz zusammenfiel und andrerseits bei hohen Drucken keine Abweichungen von den experimentellen Resultaten ergab. Ein solches Gesetz wurde von van der Waals gefunden und gab einen überraschenden Einblick in die physikalische Natur der Gase.

Aber weitere Untersuchungen brachten wiederum zu Tage, dass das Gesetz von van der Waals nicht alle Fälle umfasst. Wenn das experimentelle Material weiter wächst, werden wahrscheinlich die allgemeinen Züge der Abweichungen vom van der Waalsschen Gesetz bald klar hervortreten, so dass ein neues Gesetz formuliert werden kann, mit dessen Hilfe wir noch mehr Herrschaft über die Natur gewinnen können, als wir jetzt besitzen.

In dieser Weise schreitet die theoretische Arbeit Schritt für Schritt vorwärts und vermehrt unsere Kenntnis der Natur. Wenn wir ein Gesetz gefunden haben, das gleich dem Boyleschen nur innerhalb gewisser Grenzen gilt, wäre es sehr unvernünftig zu sagen, dass es überhaupt keinen Wert hat. Viele der wunderbaren Anwendungen der Thermodynamik gründen sich auf die Annahme der Giltigkeit von Boyles Gesetz. Wir müssen die wahrscheinlichen Ursachen suchen, die die Unzulänglichkeit des fraglichen Gesetzes hervorbringen, von dem Abweichungen konstatiert sind, und müssen die notwendigen Korrektionen anbringen, von denen wir erwarten dürfen, dass sie sich mit der Zeit unter ein andres Gesetz fügen werden, das das ursprüngliche vervollständigt. In dieser Art geschieht der Fortschritt der Wissenschaft. Die theoretische Ueberlegung zeigt an, in welcher Richtung weitere Arbeit den grössten Erfolg verspricht. Ohne ihre Hilfe wäre der Fortschritt sehr langsam oder sogar unmöglich.

Aber der Wert theoretischer Leistungen ist im allgemeinen nicht auf den Teil der Wissenschaft beschränkt, der direkt der Gegenstand der betreffenden Arbeit ist. Ohms Gesetz ist ein Beispiel, an dem wir sehen, wie Fouriers Sätze über Wärmeleitung mit wenig Abänderung zur Erklärung der Elektrizitätsleitung benutzt werden konnten. Aber dasselbe Gesetz gilt mit zweckmässigen Anpassungen auch für die Diffusion gelöster Stoffe, z. B. Salze, in einem Lösungsmittel, z. B. Wasser. Hier strömt die gelöste Substanz von Stellen höherer zu Stellen niederer Konzentration, genau wie die Wärme von Stellen höherer zu Stellen niederer

Temperatur fliesst, oder wie die Elektrizität von Stellen höheren zu Stellen niederen Potentials fliesst. Das entsprechende Diffusionsgesetz heisst nach seinem Entdecker das Fick sche Gesetz, und hat genau dieselbe Form wie Fouriers und Ohms Gesetze.

Ferner beschränkt sich der Nutzen theoretischer Untersuchungen nicht auf die Wissenschaft, in der sie ausgeführt sind. Die Mathematik war schon im Altertume zu einer hohen Stufe entwickelt, und die Astronomie konnte ihre Früchte geniessen und sich auf diese Weise früh entwickeln. Mathematische und astronomische Kenntnisse gaben Galilei die Fähigkeit, das Fundament der rationellen Mechanik zu legen. Das Gebiet der Physik erstreckt sich viel weiter als das der Mechanik, und sie benutzt auf ihrem eigenen Gebiet die Ergebnisse mechanischer Forschung, z. B. der Potentialtheorie, so dass sie sich nach demselben Plan entwickelt. Die Chemie ist eine noch extensivere Wissenschaft als die Physik, sie hat die Gesetze der Thermodynamik übernommen, hat sie zur Erklärung chemischer Erscheinungen benutzt und so in den letzten 25 Jahren eine theoretische Basis von der ausgedehntesten Bedeutung gewonnen. Ebenso haben die biologischen Wissenschaften, die mit noch viel komplizierteren Erscheinungen zu tun haben als die Chemie, moderne theoretische Methoden von der Chemie übernommen und haben so in der letzten Zeit Fortschritte gemacht, die das allerbeste versprechen.

Der Zusammenhang aller Zweige der Naturwissenschaft ist nirgends so deutlich wie in dem Gebiet der theoretischen Forschung. Alle diese Wissenschaften haben hohes Interesse an der theoretischen Arbeit, die jetzt innerhalb der Chemie vor sich geht. Sie hebt nicht nur die Chemie auf ein höheres wissenschaftliches Niveau, sondern wir dürfen auch wohlbegründete Hoffnung hegen, dass sie dem Fortschritt der Nachbarwissenschaften zu gute kommen wird, besonders der Biologie, die für die Entwicklung der Menschheit die grösste Bedeutung hat.

---

## 2. Kapitel: Ältere Theorien in der Chemie.

Das Altertum hatte eine grosse Antipathie gegen das Experimentieren. Es galt für unwürdig des freien Mannes, und für eine Beschäftigung des Sklaven. Dagegen stand die philosophische Betrachtung in hohem Ansehen. Daher war wenig Wahrscheinlichkeit für Ausarbeitung von Theorien vorhanden, während Hypothesen blühten. Dieser Zug kommt recht klar in den Arbeiten von Archimedes zum Vorschein,

der das Prinzip erkannte, dass ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper scheinbar ebensoviel an Gewicht verliert, wie die Menge der Flüssigkeit wiegt, die von dem eingetauchten Körper verdrängt wird. Er benutzte dieses Prinzip, um an einem Kranze das, was wir jetzt das spezifische Gewicht nennen würden, zu bestimmen, und zeigte auf diese Weise, dass er nicht aus reinem Golde gemacht war. Indessen entschuldigt er sich, dass er eine experimentelle Untersuchung ausgeführt hat, also eine Arbeit sehr inferiorer Natur.

Schon etwa 500 Jahre v. Chr. G. führte Empedokles die Vorstellung ein, dass alles aus vier Elementen besteht: Erde, Wasser, Luft und Feuer. Diese Elemente der antiken Zeit entsprechen eher dem, was wir jetzt Aggregatzustände nennen, wenn wir das Feuer ausnehmen, das gleichbedeutend mit heissen Gasen ist. Dementsprechend behaupteten Plato und Aristoteles, dass die Elemente ineinander verwandelt werden können. Zum Beispiel lesen wir im Timaios folgende Stelle: „Wir sehen das, was wir Wasser nennen, zu Stein und Erde werden, durch Kondensation, wie uns scheint, und zu Wind und Luft durch Zerteilung. Brennende Luft wird zu Feuer, aber dieses, verdichtet und ausgelöscht, nimmt wieder die Form von Luft an, die Luft geht zusammen und wird dicht in Wolken und Nebel, daraus wieder, durch noch weitere Vereinigung, wird fliessendes Wasser. Aus dem Wasser schliesslich, entstehen wieder Steine und Erde.“ Mit einfacheren Worten: Man hatte beobachtet, dass bei der Abkühlung heisser Gase („Feuer“) kalte Gase („Luft“) entstehen, und dass man bei der Kondensation feuchter Luft Wassertropfen erhält, die man zu gewöhnlichem Wasser sammeln kann. Andererseits setzen sich aus Wasser feste Körper ab, die vorher darin suspendiert oder gelöst waren. Die alten Philosophen betrachteten offenbar nur die Qualitäten der Körper, und die natürliche Konsequenz davon war die Hypothese der Verwandlung eines Elementes in ein andres. Diese Hypothese beherrscht die alchimistischen Vorstellungen von der Natur der Stoffe. Auch die Phlogiston-Hypothese ist nur eine Abart der Transformations-Hypothese. Indem man ein etwas, das man Phlogiston nannte, den Metall„kalken“ (oxyden) zufügte, gewann man die Metalle selbst. Kohle enthielt viel Phlogiston. Wenn man also einen Metallkalk mit Kohle erhitzte, so verband er sich mit dem Phlogiston der Kohle und Metall war das Produkt. Der häufig gemachten Beobachtung, dass die Kalzination, d. i. die Austreibung des Phlogistons, von einer Gewichtszunahme begleitet ist, wurde keine Aufmerksamkeit geschenkt.

Indessen hat der antike Philosoph Empedokles mit rein philosophischen Ueberlegungen einen Standpunkt erreicht, der der modernen Kritik Stand hält. Anstelle der gebräuchlichen Lehre, die sich

auf die Beobachtungen des gewöhnlichen Lebens stützt, dass alles vernichtet werden kann und einen Anfang und ein Ende hat, stellte er den Satz auf, dass „nichts aus nichts gemacht werden kann und dass es unmöglich ist, irgend etwas zu vernichten. Alles was in der Welt geschieht, besteht in einer Veränderung der Form und in der Mischung und Trennung der Körper. Ein ewiger Kreislauf ist das Wesen der Natur."

Wir finden auch, dass John Mayow in der Mitte des 17. Jahrhunderts den Gedanken aussprach, dass die atmosphärische Luft einen Stoff enthält, der auch im Salpeter zugegen ist und der sich mit den Metallen verbindet, um die Kalke zu bilden. Derselbe Stoff ist für die Atmung notwendig und verwandelt venöses Blut in arterielles. Mayow starb 1679 im Alter von nur 34 Jahren, was wahrscheinlich der Grund war, dass er seinen Ideen keine grössere Verbreitung erwerben konnte. Sie wurden schnell vergessen, aber ein Jahrhundert später entdeckte und befestigte Lavoisier dieselben Grundsätze von neuem und brachte die phlogistische Hypothese zu Fall. In der Tat finden wir, dass Lavoisier die Wage zu quantitativen Untersuchungen anwandte[1]), und er fand, dass bei der Oxydation eines Metalls durch Luft in einem geschlossenen Gefäss das Gewicht konstant blieb, d. h. „nichts kann geschaffen werden und bei jedem Vorgang ist gleichviel Substanz (Quantität der Materie) vorhanden, bevor und nachdem der Prozess vor sich gegangen ist. Es gibt nur eine Verwandlung oder Modifikation der Materie."[2]) Die Worte haben eine ganz auffallende Aehnlichkeit mit denen, die Empedokles gebrauchte und sie enthalten das Gesetz der „Erhaltung der Materie", das, wie man später erkannte, alle Naturerscheinungen beherrscht. Aber es besteht auch ein grosser Unterschied zwischen Empedokles und Lavoisier. Empedokles gab keine Anweisung, wie man die Quantität der Materie messen sollte, seine Idee war nur verschwommen und philosophisch. Lavoisier dagegen führte die Wage zur Messung der Quantität der Materie ein und zeigte durch Experimente mit verschiedenen Körpern, wie Schwefel, Phosphor, Quecksilber, Blei und Zinn, dass sein Gesetz innerhalb der Versuchsfehler genau war. Wir dürfen deswegen sagen, dass Lavoisier die bewunderungswürdige Hypothese von Empedokles in eine wissenschaftliche Theorie umwandelte, die von da an die wissenschaftliche Physik und Chemie beherrscht hat. Jede Analyse liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit von Lavoisiers Ableitungen.

---

[1]) Wie wir gesehn haben, hatte schon Archimedes die Wage gelegentlich zu quantitativen Untersuchungen benutzt.

[2]) Lavoisier, Traité de Chimie. Oeuvres Bd. 1, 101.

In neuerer Zeit sind einige Untersuchungen unternommen worden, besonders von Landolt[1]) und Heydweiller[2]), die zu zeigen scheinen, dass bei gewissen chemischen Prozessen sehr leichte Abweichungen von Lavoisiers Gesetz beobachtet werden können. Diese Untersuchungen sind noch nicht ganz abgeschlossen, und es steht noch nicht fest, was die Ursache dieser kleinen Abweichungen sein mag. Vielleicht sind die Gefässe aus Glas und Quarz nicht völlig undurchlässig für die Stoffe, die sich bei dem chemischen Prozess bilden. Jedenfalls ist noch kein genügender Grund zu der Annahme vorhanden, dass nach einer gründlichen kritischen Diskussion der Resultate dieser interessanten Untersuchungen die Theorie von Lavoisier fallen wird.

Ebenso wie Empedokles die Hypothese ausgesprochen hatte, die später durch Lavoisiers quantitative Untersuchungen zu einer Theorie entwickelt wurde, so hatte die Daltonsche Theorie der multiplen Proportionen einen Vorläufer in der Hypothese des Philosophen Demokritos. Dieser merkwürdige Mann sprach die Meinung aus, dass die Körper aus unbestimmbar kleinen, unteilbaren Partikeln aufgebaut sind, die er Atome nannte. Sie unterscheiden sich durch ihre Form und Grösse und geben auch verschiedene Produkte durch ihre verschiedene Aneinanderlagerung. Diese kühne Konzeption blieb an 2300 Jahre im hypothetischen Zustand, da keine quantitativen Schlüsse daraus gezogen wurden, bis zum Auftreten Daltons. Es scheint, als ob die Idee von Demokritos mehr Anhänger gefunden hat als die einfacher aussehende Idee, nach der alles endlos geteilt werden kann, und die von den meisten rein philosophischen Forschern vorgezogen wurde.

Die atomistische Hypothese von Demokritos wurde um das Jahr 1650 von dem Physiker Gassendi zu neuem Leben erweckt. Sie wurde dann auch von so hervorragenden Autoritäten der Physik und Chemie wie Newton und Boyle angenommen. Boyle hat das grosse Verdienst, dem Begriff „Element" einen exakteren Sinn gegeben zu haben, der dem heutigen fast genau entspricht und einen grossen Vorzug vor dem schwebenden antiken Begriff hat, wie er sich in Aristoteles' Werken findet. Boyle unterzog die Ansichten des Aristoteles und der Alchimisten einer Kritik und zeigte, dass nur die unteilbaren Bestandteile der Materie Elemente genannt werden sollten, und nicht z. B. ihre veränderlichen Eigenschaften. Nach Boyles Ansicht bestehen diese Elemente aus winzigen Partikeln, die einander

---

[1]) Landolt, Z. f. phys. Ch. **12**, 1 (1893).

[2]) Heydweiller, Phys. Z. **1**, 527 (1900). **3**, 425 (1902). Ann. d. Ph. **5**, 394 (1901).

anziehen und durch Vereinigung die verschiedenen chemischen Verbindungen bilden.

In der Geschichte der Chemie spielten die Körper, die wir Säuren, Basen und Salze nennen, immer eine sehr wichtige Rolle. Diese Körper reagieren regelmässiger als andere Stoffe, und bei den Reaktionen bilden sich gewöhnlich andere Körper derselben Klasse. Daher gehörten diese Substanzen, die in der anorganischen Natur häufig anzutreffen sind oder leicht aus Naturprodukten gewonnen werden können, zu den ersten, die chemisch erforscht wurden. Wenzel und Richter studierten die Gesetze, nach denen sich Säuren und Basen neutralisieren, wobei sich Salze bilden. Sie fanden, dass sich die Säuren und Basen stets in konstanten, sogenannten „stöchiometrischen" Verhältnissen verbinden. Richter stellte auch den Satz auf: wenn gleiche Mengen derselben Säure von verschiedenen Mengen zweier oder mehrerer Basen neutral gemacht werden, so sind die letzteren einander äquivalent und vice versa. Man findet nach Richter dieselben Aequivalentzahlen für verschiedene Basen, gleichgiltig ob man Salpeter- oder Salz- oder Schwefelsäure oder irgend eine andre Säure benutzt.

Der grosse schwedische Chemiker Scheele hatte entdeckt, dass manche Metalle (Eisen, Kupfer und Quecksilber) verschiedenen Oxidationsgraden unterworfen sind. Richter leitete daraus den Schluss ab, dass die Mengen Säure, die die verschiedenen Oxyde in ihren Salzen gebunden halten, den Mengen Sauerstoff proportional sind, den die Oxyde enthalten. Von hier aus kam er natürlicherweise zu der Ansicht, dass die zwei Oxyde des Eisens und des Quecksilbers Sauerstoff in je zwei konstanten Verhältnissen enthalten.

Diese Eigentümlichkeit der konstanten Proportionen ist charakteristisch für die Chemie im Gegensatz zur Physik, wo der einfachere kontinuierliche und schrittweise Uebergang vorherrscht, z. B. bei Mischungen von Alkohol und Wasser. Deshalb wird es uns nicht verwunderlich erscheinen, dass ein Chemiker wie Berthollet, der mit der höher entwickelten physikalischen Wissenschaft wohl vertraut war, der Meinung anhing, dass chemische Verbindungen, z. B. Quecksilbernitrate, sich genau wie Mischungen verhalten, sodass die darin enthaltenen Elemente kontinuierlich variiert werden können. (Richters Arbeiten waren damals sehr wenig bekannt.) Ein Landsmann Berthollets, Proust, führte am Ende des 18. Jahrhunderts Arbeiten von bewundernswerter Genauigkeit aus, durch die er bewies, dass in den Verbindungen, die Zinn mit Sauerstoff bildet, oder in den Verbindungen von Eisen und Schwefel, die Menge Sauerstoff oder Schwefel nicht kontinuierlich, sondern sprungweise variiert, und dass nur zwei (ihm bekannte)

Verbindungen von Zinn mit Sauerstoff und von Eisen mit Schwefel existieren. Er prüfte auch die Arbeiten Bertholletes nach und zeigte, dass sein Landsmann mit Mischungen und nicht mit definierten chemischen Verbindungen gearbeitet hatte. Bertholletes glänzende Ideen empfingen später neues Leben durch die Untersuchungen der norwegischen Chemiker Guldberg und Waage und ihr Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Proust war dicht bei der Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Wenn er z. B. die Mengen Sauerstoff ausgerechnet hätte, die mit einer Gewichts-Einheit Zinn in den beiden Oxyden verbunden sind, oder die Mengen Schwefel, die mit einer Gewichtseinheit Eisen in den beiden Sulfiden verbunden sind, so wäre er wahrscheinlich zu der Entdeckung des Gesetzes geführt worden, das jetzt Daltons Namen trägt. Dieser englische Physiker und Chemiker beschäftigte sich mit dem Verhalten der Gase in der Atmosphäre[1]), und kam dadurch zu Versuchen, das relative Gewicht zu erforschen, mit dem diese Gase und andre Elemente in ihre Verbindungen eingehen. Seine Experimente waren nicht sehr genau, wie wir aus seinen Tabellen sehen werden, aber seine Begabung für Abstraktion führte ihn den richtigen Weg. Wenn wir die modernen Zeichen benutzen, die Berzelius in die Chemie eingeführt hat (und gegen die Dalton merkwürdig genug stark opponierte, zugunsten seiner eigenen viel unbequemeren Symbole), und wenn N 4 Gewichtsteile Stickstoff vorstellt, O 5,66 Sauerstoff, H 1 Wasserstoff, C 4,5 Kohlenstoff und S 17 Schwefel, so stellte Dalton als Resultat seiner Experimente hin (1803), dass folgende Verbindungen die gegebene Zusammensetzung hätten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxydiertes Stickgas | $N_2O$ | Ammoniak | NH |
| Salpeter-Gas | NO | Kohlenoxyd | CO |
| Salpetrichte Säure | $N_2O_3$ | Kohlensäure | $CO_2$ |
| Salpetersäure | $NO_2$ | Schweflichte Säure | SO |
| Wasser | HO | Schwefelsäure | $SO_2$ |
| Sumpfgas | $CH_2$ | Ölbildendes Gas | CH |

Es ist leicht zu sehen, dass diese Daten ziemlich grosse Versuchsfehler enthalten, wenn wir sie mit unseren jetzigen Kenntnissen über die wahre Zusammensetzung dieser Stoffe vergleichen. Später (1808) verbesserte Dalton seine Tabellen und setzte das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 7 statt 5,66 und das des Kohlenstoffs gleich 5 statt

[1]) Vgl. Roscoe u. Harden, Die Entstehung der Daltonschen Atomhypothese. (Monographien z. Geschichte d. Chemie, herausg. von Kahlbaum, Heft 2. Leipzig 1898).

4,5, aber sie waren noch weit davon entfernt genau zu sein. „Trotzdem", bemerkt Roscoe mit Recht in seinem Buch über Dalton, „ungeachtet seiner rohen Versuchsmethoden, stehen Daltons Resultate den grössten Merksteinen unserer Wissenschaft gleich." Die allgemeine undeutliche Hypothese von Demokritos hatte hier eine konkrete Form angenommen, und war in eine Theorie verwandelt, mit deren Hilfe wir die relativen Quantitäten der chemischen Elemente berechnen können, die in ihre Verbindungen eingehen. Die Atome der chemischen Elemente haben Gewichte, die Zahlen proportional sind, die in Atomgewichts-Tabellen enthalten sind, und chemische Verbindungen bestehen aus Atomgruppen, deren jede eine bestimmte ganze Zahl, in der anorganischen Chemie eine kleine Zahl, Atome einer Art samt einer bestimmten ganzen Zahl Atome einer zweiten Art, weiter einer dritten u. s. f. enthält. Da die Anzahl Atome in chemischen Verbindungen nur wie einfache ganze Zahlen wechselt, so kann es keinen kontinuierlichen Uebergang zwischen zwei Verbindungen derselben Elemente geben. Die Mengen eines Elementes, die mit der Gewichtseinheit eines anderen Elementes verbunden sind, stehen deshalb im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

Die Daltonsche Theorie zeigte sich bald vom grössten Wert für die chemische Wissenschaft und wurde durch das schnell wachsende experimentelle Material bestätigt, das vor allem von dem grossen Führer der Chemie in jener Zeit, Berzelius, beigebracht wurde. Er bestimmte die Atomgewichte mit grosser Genauigkeit, so dass sie von jener Zeit bis heute fast unverändert geblieben sind.

Es folgt aus der Daltonschen Theorie, dass die Atomgewichte der Elemente diskrete Zahlen sind, zwischen denen kein kontinuierlicher Uebergang existiert. Prout sprach den Gedanken aus, dass wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit gesetzt wird, die anderen Atomgewichte ganze Zahlen sind, so dass man sich die Atome möglicherweise alle aus Wasserstoff-Atomen aufgebaut denken könnte. Schon die Arbeiten von Berzelius zeigten die Unhaltbarkeit der Proutschen Hypothese, aber trotzdem erschien sie so verlockend vom philosophischen Standpunkt, dass viele Forscher sie zu bestätigen versucht haben. In der Tat sind viele Atomgewichte nur wenig von ganzen Zahlen verschieden, wenn wir das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit annehmen. Aber die sehr genauen Bestimmungen von Stas, und in neuerer Zeit von Lord Rayleigh[1]) und anderen, beweisen mit Gewissheit, dass die Atomgewichte von Chlor und Sauerstoff nicht mit Prouts Hypothese in Uebereinstimmung gebracht werden können.

---

[1]) Rayleigh, Z. f. phys. Ch. **42**, 705 (1905).

Eine sehr originelle Begründung einer ähnlichen Hypothese hat vor etwa 30 Jahren Lockyer[1]) mit astronomischen Gründen gegeben. Die Spektren der heissesten Sterne scheinen darauf hinzudeuten, dass dieselben hauptsächlich aus Wasserstoff bestehen. Andrerseits zeigt das Spektrum der Sonne und andrer Himmelskörper, die nicht zu der heissesten Sternklasse gehören, die Wasserstofflinien sehr geschwächt und von den Linien vieler anderer Elemente begleitet. Nun ist es natürlich, anzunehmen, und die Annahme wird von der Spektralanalyse der Sterne bestätigt, dass die Materie ziemlich gleichförmig im Universum verbreitet ist. Daraus leitet Sir Norman Lockyer die Idee her, dass bei sehr hoher Temperatur alle Elemente in Wasserstoffatome zerfallen. Aber die neueren Untersuchungen scheinen zu zeigen, dass Sterne, die noch heisser als die Wasserstoffsterne sind, hauptsächlich das neuentdeckte Element Helium enthalten. Es scheint daher unmöglich zu sein, Lockyers Gedanken durchzuführen. Die glänzenden Entdeckungen Sir W. Ramsays[2]) scheinen einige Hinweise zu bringen, dass das neue Element Radium sich spontan in Helium und vielleicht andere Elemente zersetzt. Die Mengen Helium, die auf diese Weise erhalten worden sind, sind so äusserst gering, dass es vorsichtiger erscheint, die Resultate weiterer Untersuchungen über diesen höchst interessanten Gegenstand abzuwarten, ehe wir die Idee aufgeben, die alle anderen experimentellen Arbeiten in der Chemie bis heute bestätigt haben, dass die Substanzen, die in der Spektralanalyse als einfache Elemente erkannt werden, unzerstörbar sind.

Rutherford[3]) sagt in seiner Baker-Vorlesung 1904: Unter der Annahme, dass sich Radium in Helium mit einer solchen Geschwindigkeit umwandelt, dass nach 800 Jahren noch die Hälfte übrig ist, eine Annahme, die durch die Messungen der entwickelten Heliummenge gestützt wird, würde die Erde, wenn sie ursprünglich aus reinem Radium bestanden hätte, nach 16 000 Jahren nur noch zu einem Milliontel daraus bestehen und nicht reicher an Radium sein, als ein Stück gute Pechblende. Nach weiteren 16 000 Jahren würde ihre Radioaktivität kaum erkennbar sein.

Nun ist es die übereinstimmende Ansicht der Geologen, dass die Erde unter ziemlich denselben Bedingungen wie jetzt, viele Millionen Jahre existiert hat. Es muss daher sehr sonderbar erscheinen, dass gegenwärtig überhaupt noch irgendwelches Radium vorhanden ist, wenn wir nicht voraussetzen, dass es eine Quelle gibt, die neue Mengen hervorbringt.

---

[1]) Lockyer, Beibl. 3, 88 (1879). (Vollständige Übersetzung).
[2]) Ramsay u. Soddy, Phys. Z. 4, 651 (1903).
[3]) Rutherford, Naturw. Rundschau 19, 374 (1904). (Auszug.)

Man neigte zunächst der Meinung zu, dass als diese Quelle sich wahrscheinlich die uranhaltigen Mineralien herausstellen würden, die ausserdem Helium und Radium enthalten. — Wenn alle Uranmineralien sich im selben Masse in Radium zersetzen (und alle Radiumproben zerfielen mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit), dann dürften wir erwarten, dass alle Uranmineralien denselben relativen Gehalt an Radium haben.

Die neuerdings angeführten Untersuchungen von Strutt,[1]) Boltwood[2]) und Soddy[3]) scheinen in der Tat anzudeuten, dass die Uran- und Radium-Mengen in den verschiedensten Mineralen in einem konstanten Verhältnis stehen. (Einige vorhandene Abweichungen können durch die partielle Auswaschung bzw. Absetzung der Radiumsalze erklärt werden). Boltwood und Rutherford[4]) bestimmen die Gleichgewichtszahl zu $1{,}35 \cdot 10^6$ Molekülen Uranium auf ein Molekül Radium. Versuche von Rutherford, Radium aus Thorium oder Aktinium zu erzeugen, hatten keinen Erfolg.

Soddy[5]) gibt an, dass es ihm nach früheren vergeblichen Bemühungen jetzt gelungen ist, in 1 Kilogramm gelöstem Urannitrat, welches durch Ausfällung von Bariumsulfat von Radium befreit worden war, nach 567 Tagen $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ Gramm-Radium, nach der Stärke der Emanation gemessen, nachzuweisen. Diese Menge ist etwa 1000 mal geringer als nach der bekannten Umwandlungsgeschwindigkeit des Uraniums erwartet werden könnte. Boltwood[6]) betrachtet dieses Resultat von Soddy nach eigener Erfahrung als „zweifelhaft". Er hat nach 390 Tagen in 100 Gramm Urannitrat kein Radium nachweisen können, nach einer der Soddyschen ähnlichen Methode, obgleich er etwa ein Zehntel der nach Soddy zu erwartenden Menge hätte beobachten können. Die Frage wird sicher bald ihrer Entscheidung entgegengehen.

---

[1]) Strutt, Proc. Roy. Soc. **76**, 88 (1904).

[2]) Boltwood, Sill. J. (4), **18**, 97, (1904). Phil. Mag. (6), **9**, 599 (1905).

[3]) Soddy, Phil. Mag. (6), **9**, 768 (1905).

[4]) Rutherford u. Boltwood, Sill. J. (4), **20**, 55 (1905). G. von dem Borne (1906) kommt zu dem Schluss, dass in den von ihm untersuchten Gesteinen „von einer Proportionalität zwischen Urangehalt und Radioaktivität jedenfalls keine Rede sein kann."

[5]) Soddy, l. c.

[6]) Boltwood, Sill. J. (4), **20**, 239 (1905).

## 3. Kapitel: Existenz der Hydrate in Lösung.

Die Erfahrung hat dem experimentierenden Chemiker gezeigt, dass zwischen den verschiedenen chemischen Elementen, und dasselbe kann von den Verbindungen gesagt werden, keine kontinuierlichen und schrittweisen Uebergänge möglich sind. Dieser Gedanke ist den Chemikern so in Fleisch und Blut übergegangen, dass sie im Gebiet der physikalischen Chemie oft dort Diskontinuitäten sehen wollten, wo eine genauere Untersuchung nichts dergleichen hat finden können.

Die ausgedehntesten Untersuchungen dieser Art erstrecken sich auf wässerige Lösungen, und ihre Tendenz war zu zeigen, dass manche Eigenschaften einer Lösung eine diskontinuierliche Aenderung an gewissen Punkten erleiden, die Mischungen einer bestimmten Menge Wasser mit einer gegebenen Quantität des gelösten Stoffes entsprechen. Diese Mischungen lassen sich durch bestimmte Molekularformeln (Substanz+ $nH_2O$) ausdrücken, und die Untersuchenden nahmen an, dass diese Hydrate in Lösung existieren.

Diese Ansicht hat den Namen „Hydrat-Theorie der Lösungen" erhalten und ist von hervorragenden Chemikern befürwortet worden, unter anderen eifrig von Mendelejeff, und verdient daher wohl eine nähere Prüfung. Mendelejeff[1]) untersuchte das spezifische Gewicht von Schwefelsäure-Lösungen. Wie allgemein bekannt, wächst es mit der Konzentration in Gewichtsprozenten. Mendelejeff berechnete den prozentischen Zuwachs $\frac{ds}{dp}$ aus seinen Bestimmungen und fand folgende Gleichungen, die in nachstehendem Diagramm geometrisch dargestellt sind:

$$
\begin{aligned}
100\,\frac{ds}{dp} &= -651+7{,}8\ p \quad (p=100-110\%)\\
&= 728{,}76-7{,}49\ p \quad (p=84-100, n=0-1)\\
&= 326{,}7-2{,}71\ p \quad (p=73-84,\ n=1-2)\\
&= 61{,}9+0{,}8\ p \quad (p=47{,}5-73,\ n=2-6)\\
&= 71{,}2+0{,}41\ p \quad (p=3{,}5-47{,}5,\ n=6-150)\\
&= 76{,}5-2{,}65\ p \quad (p=0-3{,}5,\ n=150-\infty)
\end{aligned}
$$

Wie wir aus den Gleichungen und besser noch aus dem Diagramm sehen, stellte Mendelejeff diesen Zuwachs durch sechs verschiedene grade Linien dar, die keine Kontinuität an ihren Treffpunkten zeigen. Daraus schloss er, dass die Lösungen, bei denen diese Diskontinuitäten eintreten, chemische Verbindungen von Schwefelsäure und Wasser dar-

[1]) Mendelejeff, Z. f. phys. Ch. 1, 275. Mendelejeffs Originalkurve stellt seine Zahlen nicht sehr genau dar, ich habe deshalb die Kurve nach seinen Gleichungen neu konstruiert und gebe sie hier.

stellen, und ihre Zusammensetzung wäre: $H_2SO_4$; $H_2SO_4+H_2O$; $H_2SO_4 + 2H_2O$; $H_2SO_4 + 6H_2O$ und $H_2SO_4 + 150H_2O$. Wenn p, d. h. die Konzentration der Schwefelsäure, grösser als hundert ist, so stellt das eine Lösung von $SO_3$ in $H_2SO_4$ dar. Eine nähere Betrachtung der Kurve lehrt, dass die Diskontinuität bei p = 47,5 (entsprechend $H_2SO_4 + 6H_2O$) sehr unbedeutend ist, so dass es unrichtig wäre, irgend welche Schlüsse aus ihrer Existenz zu ziehen. Das gleiche kann von der Diskontinuität bei p = 3,5 ($H_2SO_4 + 150H_2O$) gesagt werden. Es bleiben nur die Hydrate $H_2SO_4$, $H_2SO_4+H_2O$ und $H_2SO_4+2H_2O$. Diese Verbindungen können

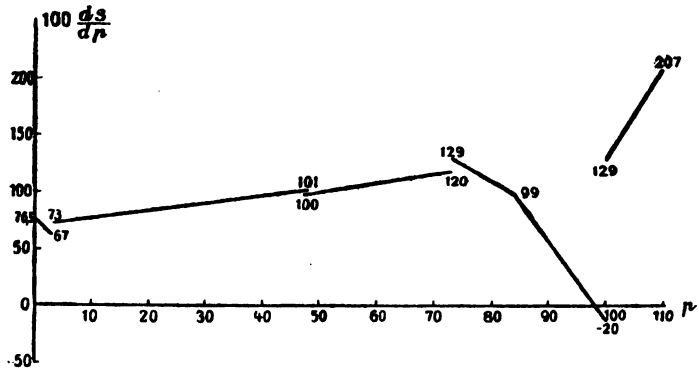



Fig. 1. Spezifisches Gewicht von Schwefelsäure Lösungen nach Mendelejeff.

wir in fester Form darstellen, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass sie auch in Lösung existieren, mag sein in teilweise dissoziiertem Zustand. Deshalb führt die mühsame Analyse Mendelejeffs nur zu der Wahrscheinlichkeit, dass diese beiden Hydrate und $H_2SO_4$ teilweise in Lösung existieren. Um sichere Resultate zu gewinnen, müssen wir andere Eigenschaften der Schwefelsäure-Lösungen untersuchen, wie z. B. ihre elektrische Leitfähigkeit und ihren Gefrierpunkt.

Erstere Eigenschaft betreffend hat F. Kohlrausch[1]) sehr genaue Bestimmungen bei 18° C gemacht, die hier folgen.

| % $H_2SO_4$ | Leitfäh. | % $H_2SO_4$ | Leitfäh. |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0429 | 75 | 0,1421 |
| 5 | 0,1952 | 80 | 0,1032 |
| 10 | 0,3662 | 84 | 0,0915 |
| 20 | 0,6108 | 86 | 0,0926 |
| 30 | 0,6912 | 90 | 0,1005 |
| 40 | 0,6361 | 92 | 0,1030 |
| 50 | 0,5055 | 94 | 0,1001 |
| 60 | 0,3487 | 96 | 0,0885 |
| 70 | 0,2016 | 99,4 | 0,0080 |

[1]) F. Kohlrausch. Ann. d. Phys. u. Ch. (3), **26**, 161 (1885).

Wir sehen hier vier verschiedene Lösungen mit charakteristischen Kennzeichen, nämlich 2 Maxima bei 30 und 92% und 2 Minima bei 84 und nahezu 100. (W. Kohlrausch[1]) fand, dass das letzte Minimum auf 99,75% fällt.) Die zwei Minima markieren die Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4$, deren Existenz daher sehr wahrscheinlich ist. Die beiden Maxima fallen nahe mit den Hydraten $2H_2SO_4 + 25H_2O$ (30,4%) und $2H_2SO_4 + H_2O$ (91,6%) zusammen. Nun hat Kohlrausch die Regel aufgestellt, dass reine chemische Verbindungen eine geringere Leitfähigkeit haben, als Lösungen. Deshalb scheint es sehr wahrscheinlich, dass beide Minima der elektrischen Leitfähigkeit chemischen Verbindungen entsprechen. Eine ähnliche Regel für Maxima der Leitfähigkeit gibt er nicht, und wir haben daher keinen Grund, aus der Leitfähigkeit zu schliessen, dass Verbindungen wie $2H_2SO_4 + 25H_2O$ und $2H_2SO_4 + H_2O$ in flüssiger Form existieren. Für $H_2SO_4 + 2H_2O$ und $H_2SO_4 + 150H_2O$ (bei 73% und 3,5%) gibt die Leitfähigkeit keine Besonderheiten. Wir können deshalb sagen, dass eine Vergleichung von Mendelejeffs und Kohlrauschs Versuchsresultaten zu der Folgerung führt, dass nur die beiden Hydrate $H_2SO_4$ und $H_2SO_4 + H_2O$ nahezu undissoziert in flüssiger Form existieren.

Pickering[2]) prüfte Mendelejeffs Angaben über das spezifische Gewicht nach, und fand dass die $\frac{ds}{dp}$-Kurve keine Diskontinuitäten besitzt, sondern nur plötzliche Richtungsänderungen.

Die unzweideutigste Aufklärung dieser Frage brachte Jones[3]) in seiner Untersuchung über die Gefrierpunkte von Essigsäure, die Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gelöst enthielt. Nach den Untersuchungen von Raoult und anderen wissen wir, dass ein Gramm-Molekül irgend einer Substanz, in einer gegebenen Menge Essigsäure gelöst, den Gefrierpunkt immer um den gleichen Betrag herabsetzt, unabhängig von der Natur des gelösten Körpers. Zwei Gramm-Moleküle geben die doppelte Erniedrigung usw. Wenn wir nun zu einem Liter Essigsäure A Teile Wasser fügen, und dadurch die Gefrierpunkts-Erniedrigung a° C erhalten, und in einem zweiten Liter Essigsäure B Teile Schwefelsäure auflösen und die Erniedrigung b° C erhalten, so könnten wir nach dem Raoultschen Gesetze erwarten, dass eine Lösung von A Teilen Wasser und B Teilen Schwefelsäure einen Gefrierpunkt zeigen wird, der um a + b Grade C niedriger liegt als der der Essigsäure.

---

[1]) W. Kohlrausch. Ann. d. Phys. u. Ch. (3) 17, 69 (1882).
[2]) Pickering, Chem. News. 59, 248 (1889). Z. f. phys. Ch. 7, 378 (1891).
[3]) Jones, Z. f. phys. Ch. 13, 419 (1884).

Die folgende Tabelle gibt eine Beobachtungsreihe von Jones wieder, wobei B Gramm Schwefelsäure mit 26,335 g Essigsäure und 0,753 g (A) Wasser gemischt wurden. Das Wasser allein würde eine Erniedrigung a von 4,69° C geben[1]). Durch besondere Versuche wurde die Erniedrigung B festgestellt, die von der Schwefelsäure allein hervorgebracht wurde, und ebenso wurde die Erniedrigung c, durch A und B, experimentell bestimmt. Die Differenz (a + b) — c = d.

| B | b | c | a | a + b | d |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,109 | 0,185 | 4,474 | 4,690 | 4,875 | 0,401 |
| 0,224 | 0,330 | 4,263 | 4,670 | 5,000 | 0,737 |
| 0,447 | 0,585 | 3,850 | 4,645 | 5,230 | 1,380 |
| 0,679 | 0,795 | 3,540 | 4,615 | 5,410 | 1,870 |
| 1,209 | 1,215 | 3,002 | 4,565 | 5,780 | 2,778 |
| 1,654 | 1,580 | 2,734 | 4,545 | 6,085 | 3,351 |
| 2,349 | 2,020 | 2,607 | 4,475 | 6,495 | 3,888 |
| 3,119 | 2,600 | 2,752 | 4,410 | 7,010 | 4,258 |
| 3,829 | 3,185 | 3,037 | 4,345 | 7,530 | 4,893 |
| 4,520 | 3,840 | 3,495 | 4,295 | 8,135 | 4,640 |
| 5,218 | 4,510 | 4,032 | 4,235 | 8,745 | 4,713 |
| 5,927 | 5,160 | 4,713 | 4,190 | 9,350 | 4,637 |
| 6,632 | 5,825 | 5,383 | 4,130 | 9,955 | 4,572 |

0,753 g Wasser waren 4,22 g Schwefelsäure bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung äquivalent. Wenn wir mehr als 4,22 g Schwefelsäure zusetzen und die Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$ sich dabei bildet, so wäre zu erwarten, dass alles Wasser aus der Lösung verschwindet, und da ein Molekül $H_2SO_4$ ein Molekül $H_2SO_4 + H_2O$ bildet, so muss die Erniedrigung ebensogross sein, als wenn kein Wasser zugegen wäre, d. h. c wird gleich b wenn $B > 4{,}22$. Das ist auch wirklich der Fall: c ist annähernd gleich b, nur ist es etwas kleiner (etwa 10%). Dieses Resultat lehrt, dass etwa 90%[2]) aller Wassermoleküle ein Molekül Schwefelsäure zu $H_2SO_4 + H_2O$ anlagern, und die übrigen 10% der Wassermoleküle zwei Moleküle $H_2SO_4$ anlagern, indem sie die stärker komplexen Moleküle $2H_2SO_4 + H_2O$ bilden.

Nun können wir prüfen, ob das auch noch statt hat, wenn wir halb soviel Schwefelsäure-Moleküle zugesetzt haben, als Wassermoleküle gegenwärtig sind. Das ist der Fall, wenn $B = 2{,}11$ ist. Wir können die Zahlen für den benachbarten Wert $B = 2{,}349$ benutzen. Hier beobachten wir, dass c grösser als b ist, mit anderen Worten, nicht alle Wasser-Moleküle

[1]) Bei höheren Werten von B wurde die Erniedrigung a umgekehrt proportional dem Total-Volumen gesetzt, in Übereinstimmung mit den Gasgesetzen.

[2]) Wegen der Abweichung konzentrierter Lösungen von dem van't Hoffschen Gesetz muss man diesen Prozentzahlen nicht all zu grosse Genauigkeit zuschreiben.

sind an Schwefelsäure in der Form $H_2SO_4 + 2H_2O$ gebunden, sondern ein Teil ist frei, in $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2O$ dissoziiert (etwa 30%). Aus diesen Resultaten schliessen wir, dass das Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ weniger beständig ist als $H_2SO_4 + H_2O$, aber dass es in beträchtlicher Menge (etwa 70%) in Lösungen vorhanden ist, die die Zusammensetzung $H_2SO_4 + 2H_2O$ haben (73% $H_2SO_4$). Ferner können wir schliessen, dass in Mischungen, die unter 2,11 g $H_2SO_4$ enthalten, genau doppelt soviel Moleküle Wasser aus der Lösung verschwinden müssen, als $H_2SO_4$ Moleküle zugesetzt sind — vorausgesetzt, dass das Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ sich bildet. Deshalb muss d, das der Anzahl von Schwefelsäure gebundner Wassermoleküle proportional ist, doppelt so gross als b sein, das der Anzahl $H_2SO_4$ Moleküle proportional ist. Das ist nahezu der Fall: d ist nicht nur doppelt so gross als b, sondern noch etwas grösser, aber immer kleiner als 3 b (etwa 2,25 b). Daraus erkennen wir, dass bei Wasser-Ueberschuss wahrscheinlich höher hydratierte Moleküle existieren, wie etwa $H_2SO_4 + 3H_2O$, und zwar zu etwa einem Drittel der vorhandenen $H_2SO_4 + 2H_2O$ Moleküle.

Bei diesen Untersuchungen hatte die Gegenwart der Essigsäure vielleicht etwas Einfluss, so dass zu vermuten ist, dass in Mischungen von Wasser und Schwefelsäure ohne Essigsäure die Hydrate beständiger sind. Das scheint auch das Ergebnis von Jones' weiteren Untersuchungen zu sein.

Wenn wir das Ergebnis von Jones' Versuchen zusammenfassen, so finden wir, dass das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ sehr beständig ist, und sich in Lösungen bildet, die mehr Moleküle Schwefelsäure als Wasser enthalten. Eine Andeutung ist vorhanden, dass ein niedrigeres Hydrat, wahrscheinlich $2H_2SO_4 + H_2O$, in geringer Menge neben diesem stabilen Hydrat in denselben Lösungen vorhanden ist. Bei weiterem Wasserzusatz bildet sich ein neues Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$, das ebenfalls sehr beständig ist, aber nicht in solchem Maasse wie $H_2SO_4 + H_2O$. In der Lösung $H_2SO_4 + 2H_2O$ (73% $H_2SO_4$), haben etwa 70% der Moleküle eine Zusammensetzung, die dieser Formel entspricht. Der Rest der Schwefelsäure wird in der Gestalt von Molekülen $H_2SO_4 + H_2O$ zu finden sein, und ein entsprechender kleiner Teil (15 %) der Wasser-Moleküle ist frei. Bei höherer Verdünnung hat es den Anschein, als ob fast alle Schwefelsäure in den Komplex $H_2SO_4 + 2H_2O$ überginge und, bei Gegenwart von genügend Wasser, ein Drittel in ein höheres Hydrat, vielleicht $H_2SO_4 + 3H_2O$.

Die höheren Hydrate, z. B. $H_2SO_4 + 6H_2O$, $H_2SO_4 + 150H_2O$, deren Existenz einige Verfasser aus ihren Untersuchungen gefolgert hatten, scheinen nicht in nennenswertem Grade zu bestehen.

In Mischungen von Wasser und Alkohol nahm Mendelejeff[1]) Hydrate auf Grund derselben Bestimmungsmethoden an, wie in wässrigen Schwefelsäure-Lösungen. Diese Hydrate wurden von Mendelejeff angegeben mit der Zusammensetzung: $3C_2H_6O + H_2O$, $C_2H_6O + 3H_2O$ und $C_2H_6O + 12H_2O$. Jones[2]) hat auch diese Hydrate in derselben Weise wie die Schwefelsäure-Hydrate untersucht. Er fand kein Zeichen für ihre Existenz.

Der Gefrierpunkt von Lösungen ist auch der Ausgangspunkt von Betrachtungen gewesen, die die Existenz von Salz-Hydraten erweisen sollten. Auch hier zeigt eine genauere Prüfung, dass die Schlussfolgerungen nicht zuverlässig sind. Wir kommen später darauf zurück.

An diesen Beispielen sehen wir, wie man aus den physikalischen Eigenschaften der Lösungen die Existenz von Hydraten ableiten kann. Aber wir sehen zugleich, dass Mendelejeff eine Anzahl Diskontinuitäten gefunden zu haben glaubte, und als Beweis für die Existenz von Hydraten in Lösung benutzen wollte, denen eine kritische Prüfung die Realität absprechen muss. Das gleiche gilt für die meisten Hydrate, deren Existenz aus Maximen oder Minimen andrer physikalischer Eigenschaften erwiesen werden sollte. Z. B. hat man gefunden, dass die Zähigkeit von wässrigen Aethylalkohol-Lösungen bei 0° C ein Maximum in der Nähe der Konzentration von 36% hat, entsprechend der Zusammensetzung $2C_2H_5OH + 9H_2O$. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, dass ein solches Alkohol-Hydrat vorhanden ist. Aber eine nähere Prüfung zeigte, dass der Punkt, an dem das Zähigkeitsmaximum liegt, sich beträchtlich mit der Temperatur verschiebt. Bei 17° liegt es bei 42%, entsprechend $2C_2H_5OH + 7H_2O$ und bei 55° liegt es bei 50,5%, entsprechend $2C_2H_5OH + 5H_2O$. Daraus geht klar hervor, dass die Idee eines Hydrates $2C_2H_5OH + 9H_2O$, das bei 0° als chemische Verbindung existieren sollte, nicht aufrecht erhalten werden kann. Denn bei anderen Temperaturen wäre man folgerichtig gezwungen, Hydrate wie $2C_2H_5OH + 5H_2O$ bei 55° anzunehmen, und bei zwischenliegenden Temperaturen müsste man dann Hydrate jeder Zusammensetzung zwischen $2C_2H_5OH + 9H_2O$ und $2C_2H_5OH + 5H_2O$ gelten lassen. Ein analoger Fall findet sich bei der Essigsäure. Aber hier ist die Verschiebung klein, nämlich von 79% bei 0° auf etwa 77% bei 60°. Die Zusammensetzung 77% entspricht der Formel $CH_3COOH + H_2O$.

Nun ist es eine allgemeine Regel, wie ich[3]) gefunden habe, dass der Zusatz eines Nicht-Elektrolyten die innere Reibung des Wassers erhöht.

---

[1]) Mendelejeff, J. chem. soc. 25, 778, (1887).
[2]) Jones, l. c.
[3]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch., 1, 285 (1887).

Also muss es, wenn die nicht elektrolytische Substanz selbst eine kleinere innere Reibung als Wasser hat, irgend ein Mischungsverhältnis geben, bei dem die innere Reibung ein Maximum aufweist. Dasselbe gilt auch dann noch, wenn der Nichtleiter eine innere Reibung besitzt, die die des Wassers nicht zu viel übersteigt, z. B. Aethylalkohol, dessen innere Reibung bei 0° die des Wassers nur um 2,1% übersteigt. Es gibt einige solche Nichtleiter, z. B. Aceton und Methylalkohol, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich sind. Wenn das Maximum der inneren Reibung ein Hydrat bedeutete, so könnten wir schliessen, dass alle diese Substanzen mindestens e i n definiertes Hydrat besitzen, ohne etwas andres von ihnen zu wissen, als dass sie in Wasser löslich sind. Es ist klar, dass das allein keine Grundlage für solch einen Schluss sein kann.

Dasselbe gilt von der Leitfähigkeit der Elektrolyte. Eine Regel, die K o h l r a u s c h gefunden hat, besagt, dass reine Stoffe eine niedrige Leitfähigkeit haben, während ihre wässrigen Lösungen sehr gut leiten. So sind z. B. reines Wasser und reine Essigsäure sehr schlechte Leiter der Elektrizität, aber Lösungen von Essigsäure in Wasser haben eine gut messbare Leitfähigkeit. Deshalb muss eine bestimmte Lösung von Essigsäure eine maximale Leitfähigkeit besitzen. Dies ist bei 18° eine Lösung von 16,6% Gehalt, entsprechend der Formel $CH_3COOH + 16{,}7H_2O$. Es wäre sehr unrichtig, aus dieser Tatsache auf die Existenz eines Hydrates, etwa von der Zusammensetzung $CH_3COOH + 17H_2O$ zu schliessen. Sehr viele Elektrolyte weisen solche Maxima der Leitfähigkeit auf, und in allen diesen Fällen ist der Schluss auf die Existenz von Hydraten ebensowenig zulässig wie bei der Essigsäure.

Beim Studium der Dampfspannungen ist man oft auf reelle Knicke oder Diskontinuitäten gestossen. Die zwei Kurven, z. B., die die Dampfspannung des Eises unter Null und des Wassers über Null darstellen, bilden an ihrem gemeinschaftlichen Punkte (bei 0°) einen stumpfen Winkel (einen Knick). Das beruht darauf, dass der verdampfende Körper in den beiden Fällen verschieden ist, nämlich Eis und Wasser. Wasser kann unterkühlt und sein Dampfdruck kann auch unter 0° C gemessen werden. Die Resultate dieser Messung geben eine Kurve, die die Fortsetzung der Kurve oberhalb 0° ist, und zwar ohne Knick. Der spitze Winkel, den die Dampfdruckkurve des Wassers unter 0° C mit der Dampfdruckkurve des Eises bildet, ist der latenten Schmelzwärme des Eises (per g-Molekül) proportional.

Die moderne Lösungstheorie betrachtet die Löslichkeit eines Stoffes als seiner Dampfdichte analog und wir dürfen daher erwarten, dass die Löslichkeit ähnliche Knicke aufweist wie die Dampfspannung. Das ist tatsächlich der Fall. Das klassische Beispiel ist die Löslichkeit von

Natriumsulfat, das unter 32,5° in seiner stabilen Modifikation mit zehn Molekülen Wasser kristallisiert ($Na_2SO_4 + 10H_2O$), und oberhalb dieser Temperatur ohne Kristallwasser. Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit g in Gramm $Na_2SO_4$, gelöst in 100 g Wasser, bei der entsprechenden Temperatur t °C. m ist die Löslichkeit, ausgedrückt in Gramm-Molekülen per Liter.

| t | g | m | t | g | m |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,40 | 0,31 | 50 | 46,2 | 2,92 |
| 10 | 8,98 | 0,63 | 60 | 45,3 | 2,83 |
| 20 | 19,1 | 1,32 | 70 | 44,1 | 2,75 |
| 30 | 41,1 | 2,63 | 80 | 43,3 | 2,69 |
| 32,5 | 49,6 | 3,11 | 90 | 42,6 | 2,64 |
| 40 | 48,2 | 3,01 | 100 | 42,2 | 2,60 |

Beim „Umwandlungspunkt" 32,5° C, tritt augenscheinlich ein Knick in den Kurven auf, die g und m darstellen. Diese Kurven steigen an, bis die Temperatur 32,5 erreicht ist und von da ab fallen sie mit steigender Temperatur. Der Knick entspricht der latenten Wärme, die verbraucht wird, wenn 10 Moleküle Wasser aus den Kristallen $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in die gesättigte Lösung getrieben werden.

Es wäre ganz unrichtig, aus dem Auftreten dieser Knicke den Schluss zu ziehen, dass die Lösung aus einem definierten Hydrat bestünde, in diesem Falle zusammengesetzt aus 49,6 g $Na_2SO_4$ und 100 g Wasser, nahezu entsprechend der Formel $Na_2SO_4 + 16H_2O$. Die richtige Schlussfolgerung ist im Gegenteil, dass der Knick in der Löslichkeitskurve zeigt, dass unterhalb der entsprechenden Temperatur die Löslichkeit e i n e s festen Körpers ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) und oberhalb die Löslichkeit eines anderen festen Körpers ($Na_2SO_4$) gemessen worden ist. Ueber die Hydrate, die vielleicht in der Lösung enthalten sind, sagt uns der Knick nichts.

Bei den Gefrierpunkten der Lösungen liegen die Dinge ähnlich. Wenn eine Lösung beim Abkühlen einen festen Körper von genau derselben Zusammensetzung wie die Lösung gibt, so hat der Gefrierpunkt für diese bestimmte Lösung ein Maximum. Lässt man z. B. Lösungen von Natriumchlorid frieren, so hat der Gefrierpunkt ein Maximum — 0° C —, wenn der sich ausscheidende feste Körper — reines Eis — dieselbe Zusammensetzung wie die Lösung hat. Reines Wasser hat also einen Gefrierpunkt, der höher liegt, als der aller Chlornatriumlösungen. Dasselbe gilt für eine Lösung von 47,06 g $SO_3$ in 100 g Wasser, entsprechend der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 4H_2O$. Diese Lösung hat den Gefrierpunkt — 25° C. Lösungen von höherer oder niedrigerer Konzentration (zwischen 31 und 55 Prozent) haben alle niedrigere Gefrierpunkte, wie Fig. 2 zeigt

(nach Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, p. 567). Diesen Umstand hat man für ein Zeichen nehmen wollen, dass die Lösung, die der Zusammensetzung $H_2SO_4+4H_2O$ entspricht, als ein einheitlicher Körper betrachtet werden müsste, aus dem derselbe Körper, in fester Form auskristallisiert. Aber in Wirklichkeit zeigt sich nur, dass das Hydrat $H_2SO_4+4H_2O$ aus Lösungen der erwähnten Zusammensetzung ausfriert. Die Kurve zeigt ähnliche Maximen für reines Wasser, $H_2SO_4+2H_2O$, $H_2SO_4+H_2O$, $H_2SO_4$ und $H_2SO_4+SO_3$, in Gebieten, wo sich diese

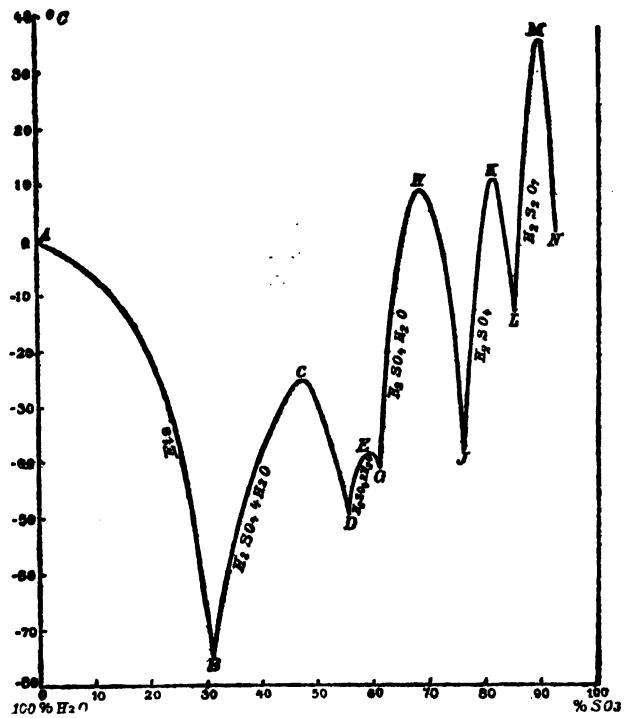



Fig. 2. Gefrierpunkte von Schwefelsäurelösungen nach Meyerhoffer.

Verbindungen in fester Form ausscheiden. Zweifellos existiert noch ein solches Maximum, nämlich für $SO_3$.

Die Minimen in der Kurve stellen Lösungen dar, aus denen sich sogenannte Kryohydrate abscheiden, d. h. Mischungen der zwei festen Körper, die bei höherer und geringerer Konzentration je für sich ausfrieren (s. unten). Der Punkt B, z. B., der einer Lösung von 31 g $SO_3$ in 100 g $H_2O$ und 75° C. entspricht, ist dadurch gekennzeichnet, dass reines Eis und $H_2SO_4+4H_2O$ in solchem Verhältnis ausfrieren, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit ungeändert bleibt. Offenbar ist hier kein

Grund anzunehmen, dass diese Lösung nur aus einer Art Moleküle — $3H_2SO_4+40H_2O$ — besteht. Alle diese Maxima und Minima sagen uns nichts über die Zusammensetzung der Moleküle in der Flüssigkeit, sie zeigen uns nur die Zusammensetzung der ausfrierenden „Bodenkörper" an.

Ein besonderes Interesse hat sich den Mischungen zugewandt, die ohne Aenderung der Zusammensetzung von einem Aggregatzustand in den andern übergehen. Zu dieser Kategorie gehören die sogenannten Kryohydrate, von denen wir oben einige Beispiele gegeben haben. Wenn wir eine schwache Lösung von Natriumchlorid in Wasser einer niedrigen Temperatur unterwerfen, so friert das Wasser in Gestalt von Eis aus der Lösung aus. Durch diesen Vorgang wächst die Konzentration der Lösung und infolgedessen sinkt ihr Gefrierpunkt. Das geht so fort, bis die Lösung an Natriumchlorid gesättigt ist. Wenn dann weiter Eis aus der Lösung ausfriert, so wird ihr Sättigungspunkt überschritten und es muss daher auch eine entsprechende Menge Salz sich ausscheiden, so dass die Lösung gesättigt bleibt. Mit anderen Worten, die Konzentration der Lösung bleibt unverändert (gesättigte Lösung) und infolgedessen muss die Mischung von Eis und Salz, die sich ausscheidet, ebenfalls dieselbe Zusammensetzung haben, und der Gefrierpunkt wird konstant. Das geschieht bei — 21,3° C, bei welcher Temperatur die gesättigte Lösung eine Zusammensetzung von 35,5 g Salz auf 100 g Wasser hat. Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel $NaCl+9H_2O$. Hätten wir andrerseits eine Lösung von höherem Salzgehalt gehabt, etwa 37,5 Teile Salz auf 100 Teile Wasser bei 100°, und hätten wir diese Lösung abgekühlt, so wäre sie bei einer bestimmten Temperatur (etwa 70°) gesättigt geworden. Bei weiterer Abkühlung hätte sie Salzkristalle ausgeschieden, da die Löslichkeit mit fallender Temperatur sinkt. Das würde so fort gehen, bis wir die Temperatur — 21,3° C erreichen. Dann enthielte die gesättigte Lösung 35,5 Teile Salz auf 100 Teile Wasser, genau wie im vorhergehenden Fall, und folglich würde von da ab eine Mischung von derselben Zusammensetzung bei der konstanten Temperatur von — 21,3° C ausfrieren. So finden wir, dass eine Lösung von Natriumchlorid bei der Abkühlung anfänglich Eis oder Salz ausscheidet, schliesslich aber ohne Aenderung der Zusammensetzung gefriert. Konstante Zusammensetzung galt gewöhnlich als Beweis eines chemisch einheitlichen Körpers und deshalb glaubte Guthrie[1]), der zuerst diese Erscheinung studierte, dass das ausfrierende Salz ein Hydrat von der Formel $NaCl+9H_2O$ wäre. Eine Untersuchung dieses Körpers ergibt, dass er aus kleinen Eiskristallen

---

[1]) Guthrie, Phil. Mag. (4), **49**, 1 (1875); (5), 1, **49**, 2, 211 (1876); (5), **17**, 482 (1884).

besteht, untermischt mit Salzkristallen, wonach offenbar das Hydrat $NaCl + 9H_2O$ nicht vorliegt. Dass beim Ausfrieren einer Salzlösung schliesslich eine Mischung von Eis und Salz in konstantem Verhältnis sich ausscheiden muss, können wir a priori sagen, haben aber kein Recht, a priori zu schliessen, dass ein Hydrat der betreffenden Zusammensetzung existiert, weder in Lösung noch in fester Form.

Eine Erscheinung, die mit der eben beschriebenen grosse Aehnlichkeit hat, tritt auf, wenn eine Mischung von Wasser und Salzsäure erwärmt wird. Reines Wasser siedet bei 100° und reiner Chlorwasserstoff bei etwa — 80°, bei einem Druck von 76 cm. Der einfachste Fall wäre, dass der Siedepunkt kontinuierlich mit dem Wassergehalt stiege, wie es bei Gemischen von Alkohol (S. P. 78,2 bei 76 cm Druck) und Wasser (S. P. 100°) tatsächlich der Fall ist. Bei der Destillation eines solchen Gemisches beobachten wir ein stetiges Steigen des Siedepunktes. Dieses Gesetz, das diese Erscheinungen beherrscht, ist von Gibbs[1]) und Konowalow[2]) ausgesprochen worden, und kann, wie Gibbs gezeigt hat, thermodynamisch bewiesen werden. Die Erfahrung, die diesem Gesetz entspricht, ist jedem Chemiker so geläufig, dass ich die etwas abstrakte Ableitung aus den thermodynamischen Gesetzen vielleicht nicht zu geben brauche. Bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol und Wasser wird der Rückstand immer weniger flüchtig werden, d. h. sein Gehalt an Wasser wird steigen. Daher enthält das Destillat einen grösseren Prozentsatz Alkohol als der Rückstand. Das geht solange fort, bis reines Wasser übrig ist; dann hat das Destillat dieselbe Zusammensetzung wie der Rückstand und der Siedepunkt bleibt konstant. Auf dieser Eigenschaft beruht die Möglichkeit, Alkohol aus seiner wässrigen Lösung durch Destillation teilweise abzuscheiden und durch Wiederholung derselben immer weiter zu reinigen.

Wenn wir den Aethylalkohol durch Chlorwasserstoff ersetzen, so ändern sich die Verhältnisse etwas, weil der Siedepunkt der wässrigen Lösungen dieser Säure nicht stetig mit dem Wassergehalt steigt. Vielmehr erreicht der Siedepunkt ein Maximum von 110° (s. die Figur), wenn der Gehalt der Lösung 20,24% Chlorwasserstoff (Punkt c) beträgt (bei einem Druck von 76 cm). Bei der Destillation einer Säure, die mehr Chlorwasserstoff enthält, z. B. 40% (Punkt a), muss nun der Siedepunkt steigen, das will hier sagen, dass der Rückstand im Laufe der Destillation immer ärmer an Chlorwasserstoff werden muss. In dem Diagramm bewegen wir uns dabei entlang dem Kurvenstück ac. Das geht so weiter, bis bei a das Maximum des Siedepunktes erreicht ist;

---

[1]) Vgl. Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig (1892)

[2]) Konowalow, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 14, 34 u. 219 (1881).

danach muss er notwendig konstant bleiben und folglich der Rückstand sowohl wie das Destillat eine konstante Zusammensetzung haben, nämlich 20,24% Chlorwasserstoff.

Analog gestaltet sich der Vorgang, wenn wir von einer Säure mit weniger als 20,24% Chlorwasserstoff-Gehalt ausgehen, z. B. 10% (Punkt b). Dann muss, nach dem allgemeinen Gesetz, der Siedepunkt gleichfalls bei fortgesetzter Destillation steigen. Der Rückstand wird dadurch aber jetzt nicht ärmer, sondern reicher an Chlorwasserstoffsäure. Wir schreiten jetzt in dem Diagramm vom Punkt b zum Punkt c fort. Wenn wir also irgend eine Salzsäure-Lösung bei 76 cm Druck destillieren, so erhalten wir immer als Endprodukt, sowohl im Destillat als im Rückstand eine Säure von der Zusammensetzung 20,24% HCl. Das entspricht

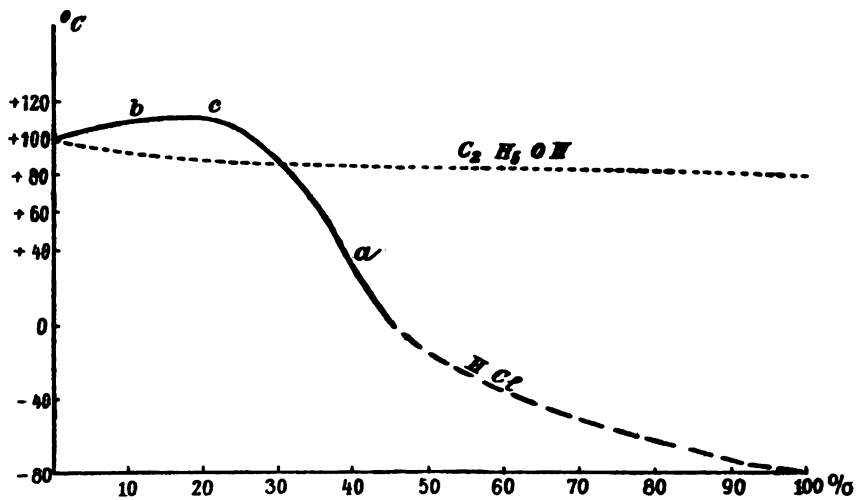



Fig. 3. Siedepunkte von Äthylalkohol- und Chlorwasserstofflösungen.

nahezu einer Verbindung von der Formel $HCl + 8H_2O$. Nun besteht eine allgemeine Methode, verschiedene chemische Individuen von einander zu trennen, in der Destillation ihres Gemisches und der Zweck wird in den meisten Fällen ereicht, weil sie dem Fall des Alkohols und Wassers analog sind, wo kein Maximum des Siedepunkts bei einem bestimmten Verhältnis der gelösten Körper auftritt. (Vgl. die punktierte Kurve des Diagramms.)

Den Chemikern war dieser Weg, chemische Verbindungen zu reinigen, so geläufig, dass sie auch im vorliegenden Falle, wie in so vielen anderen, in dem konstanten Siedepunkt das Kennzeichen eines chemischen Individuums zu sehen glaubten. Sie neigten deshalb der Annahme zu, dass Moleküle der Formel $HCl + 8H_2O$ existieren. Dass diese Ansicht

nicht richtig ist, hat Roscoe[1]) gezeigt, der Salzsäure bei andren Drucken destillierte, nämlich 5, 70, 80 und 180 cm. Bei diesen Drucken wurden andere Zusammensetzungen der mit maximalem Siedepunkt destillierenden Säuren gefunden, als für den Druck von 76 cm charakteristisch ist. Der Prozentgehalt war statt 20,24% resp. 23,2, 20,4 20,2 und 18,0%. Nun verlangen wir nach Daltons Gesetz von einem chemischen Individuum, dass es unter verschiedenen Umständen die gleiche Zusammensetzung hat. Das Wasser z. B., das wir aus wässrigen Alkohol-Lösungen destillieren, hat immer dieselben Eigenschaften, der Druck, unter dem wir destillieren, ist dabei ganz gleichgiltig. Darum schloss Roscoe, dass das Maximum in der Siedepunks-Kurve der Chlorwasserstoff-Lösungen keinen Beweis für die Existenz eines Hydrates abgibt, das der Formel $HCl + 8H_2O$ entspricht.

Dieser Schluss kann auf einem andren Wege nachgeprüft werden. Wir können zwei gemischte Körper nicht nur durch Destillation von einander trennen, sondern auch durch Ausschütteln mit einem dritten Stoff, z. B. Benzol, oder durch Ausfrieren der Mischung. Der zweite Weg ist hier gangbar. Wenn wir eine schwache Lösung von Chlorwasserstoffsäure frieren lassen, so ist der Vorgang beinah derselbe wie beim Frieren einer schwachen Chlornatrium-Lösung. Wasser scheidet sich in Form von Eiskristallen aus der Lösung aus, und die Stärke der Lösung nimmt daher zu. Das geht stetig weiter, bis wir einen Punkt erreichen, wo die Zusammensetzung der sauren Lösung der Formel $HCl + 8H_2O$ entspricht. Wenn Moleküle dieser Zusammensetzung beständig wären, so wäre zu erwarten, dass sie sich aus der Flüssigkeit bei weiterer Abkühlung ausscheiden, und also deren Zusammensetzung konstant bleiben würde, wie bei der Verdampfung. Das geschieht nicht. Vielmehr friert Wasser aus, und die Stärke der Lösung nimmt zu, bis wir einen Punkt erreichen, wo ein Kryohydrat sich abscheidet. Anders verhält sich eine Lösung von der Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$. Diese Verbindung erstarrt bei Abkühlung bei der konstanten Temperatur — 22° in Form feiner Nadeln, und wir sagen infolgedessen, dass sie in fester Form ein wirkliches chemisches Individuum ist.

Ehe wir diesen Gegenstand verlassen, wird es angebracht sein, zu untersuchen, wie sich eine Mischung zweier Bestandteile verhält, wenn ein bestimmtes Mischungsverhältnis ein Minimum des Siedepunktes aufweist. Ein solches tritt bei Lösungen von Propyl-Alkohol in Wasser auf, deren Siedepunkte die nebenstehende Figur versinnlicht (nach Kono-

---

[1]) Roscoe u. Dittmar Ann. Chem. Pharm. **112**, 337 (1859). Roscoe ebenda, **116**, 203 (1860).

walow). Wenn wir die Kurve die einem Druck von 76cm entspricht, betrachten, so finden wir, dass reines Wasser bei 100° C siedet und reiner Propyl-Alkohol bei 98° C. Ein Zusatz der einen Substanz zur andern erniedrigt in beiden Fällen den Siedepunkt, sodass bei einer bestimmten Zusammensetzung, etwa 70% Alkohol, ein Minimum des Siedepunktes auftritt (87° C). Wenn wir nun eine Lösung von geringerem Propylalkohol-Gehalt, vielleicht 50% (Punkt a), nehmen und sie destillieren, so wird der Siedepunkt nach dem allgemeinen Gesetz steigen, er wird auf der Kurve von a nach w wandern, der Rückstand wird also immer reicher an Wasser und das Destillat reicher an Propylalkohol sein, als die ursprüng-

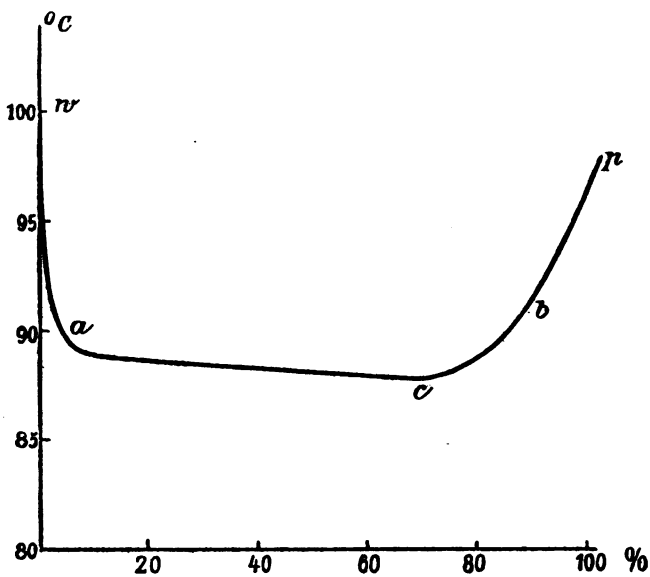


Fig. 4. Siedepunkte von Propylalkohollösungen nach Konowalow.

liche Lösung. Beginnen wir mit einer Lösung, die mehr als 70% Propylalkohol enthält (Punkt b), so finden wir ebenso, dass der Destillations-Rückstand sich an Propylalkohol anreichern wird. Das Destillat ist wieder flüchtiger als die kochende Flüssigkeit und enthält deshalb diesmal weniger Alkohol. Wir sehen, dass wir in diesem Fall durch wiederholte Destillation uns einem Destillat nähern können, das die konstante Zusammensetzung von 70% Propylalkohol aufweist. Wir können von dieser Flüssigkeit ebensowenig, wie von der konstant siedenden Salzsäure, aussagen, dass sie ein bestimmtes Hydrat darstellt. Die Zusammensetzung der Lösung mit minimaler Siedetemperatur ist auch hier abhängig vom Druck, und zwar ist sie bei niedrigem Druck ärmer an Alkohol als bei hohem Druck.

Viele andere Stoffe, besonders die Wasserstoff-Verbindungen von Brom, Jod und Fluor, ferner Salpetersäure und Ameisensäure verhalten sich ebenso wie Chlorwasserstoffsäure. In keinem dieser Fälle ist es gelungen, wirkliche Hydrate durch Destillation zu isolieren.

Aus all diesen Beispielen wird man sehen, dass man sehr kritisch vorgehen muss, wenn man Hydrate oder andere Verbindungen in Lösungen nachweisen will. Der sicher Weg ist der, den Jones einschlug, indem er die beiden zu prüfenden Stoffe — hier Schwefelsäure und Wasser — in einem flüssigen Lösungsmittel auflöste und die Anzahl anwesender Moleküle mittels einer der Raoultschen Methoden bestimmte. Andre Methoden, die sich auf keine theoretischen Grundlagen stützen können, müssen mit viel Vorsicht angewendet werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, in ganz verkehrte Schlussfolgerungen zu geraten. Die Methode von Jones hat den Nachteil, dass sie die Verbindungen in Gegenwart eines dritten Körpers nachweist, des Lösungsmittels, das in grossem Ueberschuss zugegen ist. Auf alle Fälle ist es sicher, dass die Verbindungen, die in Gegenwart dieses Lösungsmittels bestehen, auch bestehen, wenn das Lösungsmittel nicht da ist. Zur Prüfung der Stoffe ohne Gegenwart eines dritten Stoffes als Lösungsmittel ist die Leitfähigkeitsmethode anwendbar, die einen höheren Grad von Zutrauen verdient als andere Methoden, weil sie besser diskutiert ist.

Es ist schade, dass die Arbeit, die auf die Aufklärung dieser Fragen verwendet worden ist, nicht von klaren theoretischen Ueberlegungen geleitet worden ist, und dass deshalb viele Resultate nur zweifelhaften Wert haben. Aber die wenigen Untersuchungen auf solider theoretischer Grundlage — die einzigen beinahe, die positive Resultate gegeben haben, sind die über die Wasser-Schwefelsäure-Verbindungen — scheinen zu beweisen, dass Hydrate ebensowohl in Lösungen wie im festen Zustand existieren. Die Hydrate mit grossem Molekulargewicht, wie z. B. $H_2SO_4 + 150H_2O$, $2H_2SO_4 + 25H_2O$, selbst $HCl + 8H_2O$, deren Existenz man aus verschiedenen physikalischen Eigenschaften herleiten wollte, scheinen in Lösungen nicht vorhanden zu sein, wenigstens nicht in irgend erheblichem Umfang. In der anorganischen Natur scheinen Moleküle, die sich aus einer sehr grossen Anzahl Atome aufbauen, nicht beständig zu sein.

## 4. Kapitel: Diskussion der Giltigkeit des Daltonschen Gesetzes.

Wir haben schon bei mehreren Gelegenheiten darauf hingewiesen, wie die Existenz von vielen Atomarten, und ihr Vorkommen in Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, das Besondere und von allen physikalischen Verhältnissen Abweichende der Chemie ausmacht. Es erscheint viel natürlicher, nur eine ursprüngliche Stoffart als vorhanden anzunehmen, und man könnte vermuten, dass dieser Urstoff der Lichtäther ist, der den ganzen Raum samt den Intervallen zwischen den materiellen Molekülen ausfüllt. Das Bestreben ist immer von neuem hervorgetreten, eine Vorstellung von der Umwandlung des Aethers in Materie und umgekehrt zu gewinnen. Nach dieser Ansicht muss das, was wir Materie nennen, ein Teil des Aethers sein, der sich irgendwie von dem gewöhnlichen, unwägbaren, den Raum erfüllenden Aether unterscheidet. Die einfachste Annahme scheint zu sein, dass der Unterschied in dem Bewegungszustand besteht. Nun lehrt die Hydrodynamik, dass in einer reibungslosen Flüssigkeit Wirbel existieren können und dass diese Wirbel vollständig unzerstörbar sind. Die Vorstellung solcher unzerstörbaren Wirbel bietet einige Analogie mit der Idee unzerstörbarer Atome, die wir uns auf Grund unserer chemischen Erfahrungen gebildet haben. Mathematische Physiker haben sich auch bemüht, andere Eigenschaften von Wirbeln aufzufinden, die mit den experimentell bekannten Eigenschaften der Atome übereinstimmen, und diese Arbeit ist teilweise von Erfolg gekrönt worden. Aber die grosse Schwierigkeit, diese Hypothese zu handhaben, steht im schroffen Gegensatz zu der Einfachheit, die die Ableitungen aus der Atomtheorie auszeichnet. Da aber eine Theorie desto besser ist, je leichter sie zu behandeln ist, ebenso wie ein Werkzeug, so ist die Vorstellung, dass die Materie aus Aetherwirbeln besteht, von den Chemikern nicht viel aufgenommen worden. So viel ich weiss, hat diese Idee zu der Entdeckung keiner neuen Erscheinung und keines neuen Gesetzes geführt. Dazu kommt, dass es schwer ist, sich etwas derartiges, wie eine reibungslose Flüssigkeit, vorzustellen, da alle Flüssigkeiten, mit denen wir zu tun haben, durch ihre Reibung charakterisiert sind. Ferner können die Wirbel in einer reibungslosen Flüssigkeit ebensowenig erzeugt werden, wie es unmöglich ist, sie zu vernichten. Sie müssten seit Ewigkeit bestanden haben und wären von dem gewöhnlichen Aether in derselben Art verschieden, wie Materie. Ich bin deshalb der Meinung, dass es praktischer ist, D a l t o n s einfache Atomtheorie beizubehalten, als sie durch die etwas akademische Hypothese der Aetherwirbel zu ersetzen.

Wir haben gesehen, dass bei manchen Operationen, z. B. Gefrieren oder Destillieren einer Mischung, die Anteile, die sich von der Flüssigkeit scheiden, dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit haben. Solche Mischungen nennt man hylotropisch. Wenn wir uns eine hylotropische Mischung vorstellen, die, vielen Trennungsoperationen unterworfen, immer ihre Zusammensetzung beibehält, so würden wir diese Mischung ein chemisches Individuum nennen. So ist das Wasser ein chemisches Individuum, weil man es destillieren und frieren lassen kann, dabei die Bedingungen, z. B. den Druck, beliebig ändern kann, und doch immer wieder das ursprüngliche Wasser mit denselben unveränderten Eigenschaften zurück erhält. Aber wenn wir das Wasser auf eine sehr hohe Temperatur, 2000° beispielsweise, erhitzen, so dissoziert es teilweise in Wasserstoff und Sauerstoff (wie Deville[1]) nachgewiesen hat.) Dieselbe Spaltung kann mittels des elektrischen Stromes hervorgebracht werden. Deshalb sagen wir, dass Wasser eine chemische Verbindung ist. Solche chemische Individuen, welche unter allen äusseren Bedingungen dieselbe Zusammensetzung behalten, würde man Elemente nennen. In unserer Zeit hat ein böhmischer Chemiker und Naturphilosoph, Franz Wald,[2]) die Meinung geäussert, dass die konstante Zusammensetzung chemischer Produkte von der Art abhängt, wie wir sie darstellen. Er weist darauf hin, dass viele Versuche zu dem Zweck gemacht worden sind, die Atomhypothese entbehrlich zu machen. „Man könnte wohl", sagt Wald „diesen Umstand als Beweis anführen, dass diese Hypothese den menschlichen Geist nicht befriedigen kann. Allein, soweit mir derartige Versuche bekannt worden sind, tragen sie sämtlich das Merkmal eines kühnen Gedankenfluges, ja, ich möchte sagen des Leichtsinnes. Schwierigkeiten existieren für die meisten Autoren, welche sich mit dem Problem befasst haben, überhaupt nicht, ihnen ist alles klar und deutlich, nur im Leserkreise finden sich keine Anhänger."

Wald versucht einen neuen Weg, er behauptet, dass der Chemiker seine Substanzen, ohne sich der Absicht bewusst zu sein, so bereitet, dass sie den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen folgen. Den Einwand, dass die Natur auch chemische Individuen hervorbringt, weist er zurück, indem er hervorhebt, dass chemisch reine Stoffe in der Natur sehr selten sind, und ferner, dass die Prozesse, durch die in der Natur chemische Individuen entstehen, eine auffallende Aehnlichkeit mit Laboratoriums-Methoden aufweisen.

Um diese Behauptung besser zu verstehen, wollen wir kurz die

---

[1]) Deville, C. r. **45**, 857 (1857). **56**, 195 (1863).

[2]) Wald: Z. f. phys. Ch. **18**, 337—375 (1895), **19**, 607—624 (1896).

Bedingungen überschauen, die in der Natur die Entstehung chemischer Körper beherrschen.

Schon die Philosophen des Altertums bemerkten die grosse Verschiedenheit der drei Aggregatszustände, in denen die Naturprodukte uns entgegentreten, des gasförmigen, flüssigen und festen. Der gasförmige und der flüssige Aggregatszustand stehen nach heutiger Anschauung in sehr naher Beziehung zu einander, und es ist möglich, eine Substanz stetig aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überzuführen und umgekehrt. Die gemeinsame Eigentümlichkeit dieser beiden Zustände ist die Beweglichkeit der Stoffteilchen gegen einander. Wenn wir zwei Gase, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, so in ein Gefäss bringen, dass der leichtere Wasserstoff obenauf ist, so finden wir, dass sich die Gase miteinander mischen. Wir nennen diesen Prozess Diffusion, und sein Effekt ist schliesslich eine gleichförmige Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, die entgegen der Schwerkraft zustande gekommen ist. Um diese Erscheinung zu verstehen, scheint es notwendig, anzunehmen, dass die letzten Teilchen beider Gase — die Moleküle — in unablässiger Bewegung begriffen sind, die sie bis zur vollständigen Mischung durcheinander treibt. (Von dem ausserordentlich kleinen Einfluss der Schwere oder anderer äusserer Kräfte auf das Gleichgewicht sehen wir hier ab.)

Das gleiche gilt von zwei Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen ineinander lösen, z. B. Alkohol und Wasser. Wir nehmen daher eine analoge Bewegung der Flüssigkeitsteilchen an. Eine neue Erscheinung, auf die wir hier stossen, ist der häufige Fall, dass sich zwei Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mischen, z. B. Aether und Wasser.

Wenn wir nun zu festen Körpern übergehen, wird alles ganz anders. Wir können einen Eiskristall und einen Chlornatriumkristall noch so dicht aneinander legen, bei einer Temperatur unter — 21,3° C bleiben sie unverändert, sie mischen sich nicht miteinander. Darauf beruht die alte Regel, die schon den Alchemisten bekannt war, dass im allgemeinen nur gelöste, d. h. flüssige, oder gasförmige Stoffe, nicht aber feste Körper, chemisch reagieren. Die Moleküle starrer Körper unterscheiden sich von denen der Flüssigkeiten durch die Eigentümlichkeit, dass sie an bestimmte relative Lagen fest gebunden sind. Es ist möglich, dass sie sich bewegen, aber dann nur so, dass sie um eine mittlere Lage schwingen. Es gibt einige bemerkenswerte Ausnahmen von dieser Regel. Einige feste Stoffe mischen sich, zu sogenannten „festen Lösungen", die zuerst von van't Hoff[1]) charakterisiert worden sind. So diffundiert Gold in Blei,

---

[1]) van't Hoff, Z. f. phys. Ch. 5, 322. (1890).

wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Bei Temperaturen, die sich dem Schmelzpunkt des Bleis nähern, geht der Prozess viel schneller vor sich, wie Roberts Austen[1]) gezeigt hat. Aber die „festen Lösungen" sind seltene Erscheinungen, so dass wir hier davon absehen können.

Die Fähigkeit der Flüssigkeiten, fremde Substanzen aufzulösen, hängt eng mit der Beweglichkeit ihrer Moleküle bei verhältnismässig grosser Dichte zusammen. Den starren Körpern fehlt diese Eigenschaft, abgesehen von den festen Lösungen. Anstelle der Eigenschaft, sich zu mischen, die wir an den Molekülen der gasförmigen und flüssigen Stoffe beobachten, finden wir bei den Molekülen der festen Körper die umgekehrte Tendenz, sich unter der Wirkung der Kapillarkräfte abzusondern. Um die Wirkung der Kapillarkuäfte zu beleuchten, wollen wir annehmen, wir hätten acht Wassertropfen von 0,01 mm Durchmesser und einen Tropfen vom doppelten Durchmesser. Das Volumen wäre in beiden Fällen dasselbe, die Oberfläche aber im ersten doppelt so gross wie im zweiten. Die Kapillarkräfte streben allgemein dahin, die Oberfläche der Körper zu verkleinern, das zweite System ist daher stabiler als das erste, und wenn einer von den acht Tropfen etwas grösser ist als die sieben anderen, so müssen sie auf ihn überdestillieren, wie Lord Kelvin gezeigt hat. Dieselbe Ueberlegung gilt für feste Körper, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, z. B. Kristalle. Daher wachsen grosse Kristalle auf Kosten der kleinen. Vulkanische Gesteine, die schnell erstarrt sind, wie Obsidian, haben eine glasartige Struktur, ihre Kristalle haben nicht Zeit gehabt, auf Dimensionen zu wachsen, die grösser als die Wellenlängen des Lichtes sind. Gesteine andrerseits, die sich aus dem feuerflüssigen Zustand langsam abgekühlt haben, wie die Granite, enthalten ziemlich grosse Kristalle. Die glasigen Silikate wiederum, die z. B. das gewöhnliche Fensterglas bilden, entglasen mit der Zeit, d. h. einige ihrer submikroskopischen Kristalle werden gross. Die Kristalle, die sich aus wässriger Lösung abgeschieden haben, sind im allgemeinen viel grösser als die aus geschmolzenen Salzen, besonders aus geschmolzenen Silikaten. Diese Eigentümlichkeit beruht wahrscheinlich auf der höheren Fluidität wässriger Lösungen im Vergleich zu Silikatschmelzen.

Die Laboratoriumstechnik macht sich diese natürliche Eigenschaft der Kapillarkräfte zunutze, um reine Stoffe in fester Form darzustellen, indem man sie aus ihren Lösungen auskristallisieren lässt. Die wiederholte Destillation benutzt der Chemiker nur dann zur Trennung seiner Pro-

---

[1]) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. 67, 100 (1900).

dukte, wenn die Kristallisation zu schwierig anzuwenden wäre, z. B. bei der Trennung von Alkohol und Wasser, wo man bei sehr niedrigen Temperaturen kristallisieren lassen müsste. Es wäre richtiger zu sagen, dass die Methoden der Laboratoriumsarbeit den Methoden der Natur ähnlich sind, als das Umgekehrte, wie es Wald hinstellt.

Nun sind die meisten Substanzen, natürliche sowohl wie künstliche, bei gewöhnlicher Temperatur fest, und die festen Körpern befolgen das Daltonsche Gesetz. Aber auch bei der Bereitung von Gasen stellen wir in den meisten Fällen reine Substanzen dar (oder fast reine — ein gutes Beispiel dafür war der aus Luft dargestellte Stickstoff —), und das Daltonsche Gesetz gilt daher auch für diese; in der Tat haben wir gesehen, dass Dalton sein Gesetz hauptsächlich aus Beobachtungen an Gasen ableitete.

Wenn die Temperatur so hoch wäre, dass kein Körper mehr in festem Zustande vorhanden wäre, wie es wahrscheinlich unterhalb einer gewissen Tiefe in der Erde der Fall ist, so wäre es ganz unmöglich, Chemie zu studieren, denn es wären dann keine Gefässe vorhanden um die chemischen Produkte zu isolieren. Sie würden ineinander diffundieren und einige wenige Phasen bilden, deren jede eine untrennbare Mischung weit voneinander verschiedener Molekülarten enthalten würde. Die Chemie ist begründet auf die Existenz fester Körper. Die festen (kristallisierten) Körper aber befolgen Daltons Gesetz, und deshalb ist es nicht richtig, zu behaupten, dass die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf einer willkürlichen Abgrenzung beruht.

Wir kehren noch einmal zu Walds Ansichten zurück. Er sagt, dass wir die konstante Zusammensetzung als Probe auf die chemische Reinheit betrachten und deshalb die Substanzen solange umarbeiten, bis sie konstante Proportionen zeigen. Das mag für die Gegenwart wahr sein, aber zur Zeit, als Berthollet seinen Streit mit Proust hatte, oder als Dalton sein Gesetz entdeckte, war es nicht wahr. Damals war die Ansicht vorherrschend, dass die Bestandteile der chemischen Verbindungen durch Kräfte zusammengehalten werden, die analog der besterforschten Kraft, nämlich der Schwerkraft, wirkten. Von dieser Ansicht ging Berthollet aus und kam zu dem Schlusse, dass chemische Verbindungen eine konstante Zusammensetzung nicht haben können. In der Tat, wenn eine Menge Sauerstoff der Sonne entspricht, und verschiedene Mengen Wasserstoff den Planeten, so können wir soviel Wasserstoff-Planeten zubringen, wie wir wollen, sie werden alle von der Sauerstoff-Sonne angezogen werden. Mit anderen Worten, das Sonnen- und Planetensystem, das eine Menge Wasser darstellt, muss jeden beliebigen Wasserstoffgehalt aufweisen können, oder Wasser könnte nach

dieser Auffassung keine konstante Zusammensetzung haben. Nur durch wirkliche experimentelle Erfahrung kam Proust zu dem Schlusse, dass sich Sauerstoff mit Zinn nur in zwei, vollkommen bestimmten Verhältnissen verbindet, entgegen den herrschenden Ansichten jener Zeit, die durch Berthollet vertreten sind. Ebenso ging Dalton in seiner klassischen Untersuchung über die multiplen Proportionen vor. Die chemischen Verbindungen, die er untersuchte, nahm er, wie sie zu jener Zeit zu finden waren, natürlich vorkommend oder dargestellt nach Methoden, die Chemiker wie Cavendish, Priestley, Davy und er selbst erfunden hatten, ohne an die konstante Zusammensetzung zu denken. Danach scheint mir Walds Grundannahme, dass wir eine Substanz als einfaches chemisches Individuum nicht anerkennen, wenn sie nicht eine konstante Zusammensetzung hat, für die Zeit der Begründung von Daltons Gesetz nicht haltbar. Später, als das angehäufte experimentelle Material eines Jahrhunderts die Giltigkeit dieses Gesetzes mit Evidenz gezeigt hatte, schien es so wohl begründet, dass man es als Prüfstein für die Reinheit chemischer Individuen anwenden konnte. Da diese Anwendung des Gesetzes nie zu falschen Schlüssen geführt hat, haben wir einen neuen starken Beweis zu Gunsten seiner Giltigkeit gewonnen. Walds Anschauung scheint einen „circulus in demonstrando" einzuschliessen. Daher meine ich, dass die Worte, die Helmholtz in seiner Faraday-Vorlesung 1881 sagte, noch Bestand haben: „Wir haben noch keine genügend ausgebildete Theorie, die alle Tatsachen der Chemie so einfach und so zusammenhängend erklären könnte, wie die atomistische Theorie in der Gestalt, wie die moderne Chemie sie entwickelt hat."

Die Ansichten von Wald haben in jüngster Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, seitdem Ostwald in seiner Faraday-Rede ihnen die Stütze seiner grossen Autorität verliehen hat.[1])

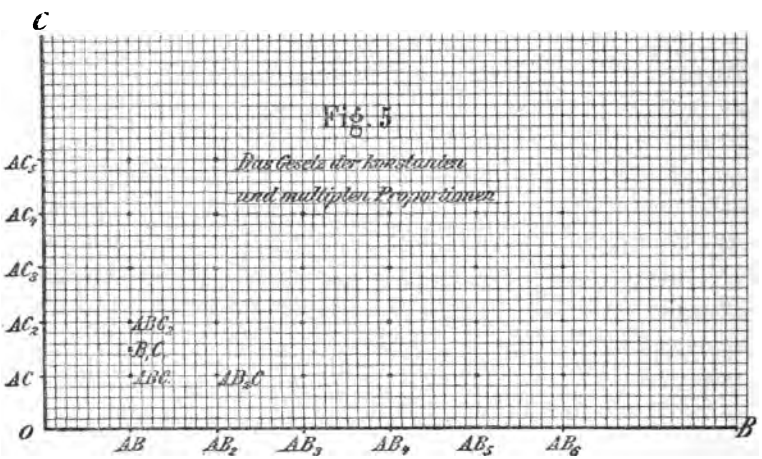
Ostwald sucht ebenfalls das Gesetz von den multiplen Proportionen und von den in verschiedenen Verbindungen konstanten Verbindungsgewichten aus dem Gesetz der konstanten Proportionen abzuleiten. Wenn drei Elemente, A, B und C Verbindungen AB, AC, BC und ABC miteinander eingehen, so denken wir uns erst die Verbindung AB aus A und B entstanden, welche in AB in bestimmten Proportionen eingehen. Wir bilden jetzt die Verbindung ABC. Ostwald setzt stillschweigend voraus, dass die konstante Proportion der Elemente A und B dabei unverändert bleibt, was ja eigentlich bewiesen werden sollte. Aber es ist ebensowohl denkbar, scheint es mir, dass, wenn die Menge von A als Einheit genommen wird, die Menge B in AB garnicht dieselbe wie in ABC ist.

---

[1]) Ostwald, Faraday-Rede 1904; Journ. Chem. Soc. Vol. 25 p. 518.

Die Menge B, welche mit der Einheit von A sich verbindet, ist, allgemein genommen, eine Funktion von der Menge von C, welche in die Verbindung eingeht. Dass diese Funktion die möglichst einfache Form einer Konstanten annimmt, muss als eine Erfahrungstatsache betrachtet werden und kann nicht als a priori selbstverständlich angesehen werden. Aehnliches gilt für die Menge von C, welche mit der Einheit A sich verbindet, als Funktion von der in die Verbindung eingehenden Menge B.

In ähnlicher Weise leitet O s t w a l d das Gesetz der multiplen Proportionen ab; gegen diese Ableitung lassen sich dieselben Einwände beibringen. Das Gesetz der multiplen Proportionen kann durch folgende graphische Darstellung illustriert werden. Die Menge von A, welche mit verschiedenen Mengen von B und C sich verbindet, werde als Einheit ge-




nommen. Die Zusammensetzung der Verbindungen $AB_1$, $AB_2$, $AB_3$ etc. ist durch äquidistante Punkte (im Abstand b) auf die B-Axe repräsentiert, d. h. die Mengen von B, die in den verschiedenen Verbindungen mit der Mengeneinheit von A verbunden sind, stehen in einfachen rationalen Verhältnissen untereinander. (Einige dieser Punkte mögen fehlen, wenn die entsprechenden Verbindungen nicht bekannt sind). In ebenderselben Weise werden die Verbindungen von A und C durch äquidistante Punkte auf der C-Axe dargestellt, deren Entfernung c heissen möge.

Alle Verbindungen von A, B und C werden durch die übrigen Punkte im Schema dargestellt, deren Abszissen, bezw. Ordinaten einfache Multiplen von b bezw. c sind. Das Gesetz von der konstanten Zusammensetzung der Verbindung ABC verlangt nur, dass das Verhältnis von den eingehenden Mengen von B und C unabhängig ist von der Darstellungsweise dieser Verbindung. Der Punkt, welcher diese Verbindung graphisch

repräsentiert, kann aber eine beliebige Lage im Koordinatensystem BC einnehmen und keine aprioristische Anschauung kann — im Gegensatz zu Ostwalds Ansicht — zu dem Schluss führen, dass er mit einem der vorhin erwähnten Punkte zusammenfällt. Ebenso ist es nicht a priori einzusehen, dass die Verbindung BC, in welche A nicht eingeht, durch den charakteristischen Punkt der Verbindung ABC mit dargestellt wird, was das Verhältnis der Mengen B und C betrifft, die sie enthält.

Vielmehr kann ihre Zusammensetzung, wenn B festgesetzt ist, durch einen beliebigen Punkt, $B_1C_1$ oberhalb oder unterhalb ABC, dargestellt werden.

---

## 5. Kapitel: Elektrische Kräfte zwischen Atomen. Das Faradaysche Gesetz.

Wie wir bereits gesehen haben, ist es unmöglich, anzunehmen, dass die Kraft, die die Atome im Molekül zusammenhält, in einer Anziehung nach ähnlichen Gesetzen wie die der Schwerkraft besteht. Betrachten wir den einfachsten Fall einer Verbindung von nur zwei Atomarten, so muss in einer solchen binären Verbindung in vielen Fällen, z. B. HCl, die chemische Anziehung zwischen den zwei Atomarten von einer solchen Natur sein, dass die eine Art Atome, sobald sie sich mit der äquivalenten Masse der anderen Atomart vereinigt hat, auf weitere Atome dieser zweiten Art überhaupt keine Anziehung mehr ausübt. In der Physik haben wir einen ähnlichen Fall in der Anziehung zweier elektrisch geladener Körper. Wir nehmen einen Körper A an, geladen mit der positiven Elektrizitätsmenge a, der negativ geladene Körper B anzieht, von denen jeder die Elektrizitätsmenge b mit sich führen soll. Angenommen, einer dieser Körper B werden dem Körper A so weit genähert, dass ihre Ladungen einander dicht benachbart sind, so wird der Komplex A + B auf negative Körper eine Anziehung von der Grösse ausüben, als ob er die positive Ladung a—b trüge. Er wird weitere negative Körper B anziehen und sich mit ihnen vereinigen, bis eine Verbindung A + nB entstanden ist, die elektrisch neutral ist, indem nämlich die Ladung a von A mit entgegengesetztem Zeichen gleich der Ladung n b der n Körper B ist. Wenn wir diese Analogie auf chemische Verbindungen anwenden wollen, von denen wir wissen, dass sie elektrisch neutral sind (soweit sie nicht künstlich elektrisiert sind), so kommen wir zu dem Schluss, dass in jedem Molekül eine oder mehrere Einheiten sowohl positiver wie negativer Elektrizität

vorhanden sind, und zwar derart, dass die Anzahl positiv elektrischer Einheiten, die mit den positiv geladenen Atomen der Verbindung verbunden sind, genau gleich der Anzahl negativer elektrischer Einheiten ist, die mit den negativ elektrisierten Atomen derselben Verbindung vereinigt sind. Z. B. haben wir allen Grund anzunehmen, dass im Chlorwasserstoff-Molekül die Wasserstoffatome positiv geladen sind. Wenn wir die Ladung eines Wasserstoffatoms als Einheit wählen, dann muss das Chloratom mit derselben Einheit negativen Vorzeichens geladen sein. Wir müssen infolgedessen mit Helmholtz und J. J. Thomson[1]) der Elektrizität eine atomare Konstitution ebenso wie der Materie zuschreiben. Die Elektrizität kennt jedoch nur zwei Arten Atome, positive und negative, alle von derselben Grösse. So entwickelt sich bei uns die Auffassung, dass die Kräfte, die die Atome im Molekül zusammenhalten, mit elektrischen Kräften sehr nahe verwandt sind, eine Auffassung, die oft bei den Chemikern vorgeherrscht hat, die sich mit elektrischen Problemen beschäftigt haben. Die Entwicklung dieser Idee ist von hohem Interesse und wir wollen jetzt dazu schreiten, ihre Geschichte zu überblicken[2]).

In der Mitte des 18. Jahrhunderts waren die auffallenden Erscheinungen, die von der Elektrisiermaschine ausgehen, der Gegenstand vieler Forschungen. Die merkwürdigsten waren die physiologischen Wirkungen, die von der Mehrzahl der Experimentatoren studiert wurden, aber auch fast alle chemischen Produkte jener Zeit wurden der Wirkung der Elektrizität unterworfen und gelegentlich wurden wertvolle Beobachtungen gemacht. So fand Beccaria, dass Metalloxide reduziert werden, und stellte Zink und Quecksilber auf diese Weise dar. Etwas später führte Priestley seine grossen Arbeiten über die Physik und Chemie der Gase aus. Er unterwarf Luft der Wirkung elektrischer Funken und fand, dass sich eine Säure bildet. Er hielt sie irrtümlicherweise für Kohlensäure, aber Cavendish erkannte sie als Salpetersäure. Priestley liess auch durch Oel und Aether elektrische Funken schlagen und fand, dass sich ein wasserstoffhaltiges Gas dabei entwickelte. Van Marum wiederholte Beccarias und Priestleys Versuche in grösserem Massstab. Er fand, dass der elektrische Funke nicht nur Metalloxide reduziert, sondern auch unter Umständen die Oxidation mancher Metalle hervorruft, z. B. des Bleis, mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft. Er fand auch, dass viele Flüssigkeiten und feste Körper unter dem Einfluss elektrischer Funken Wasserstoff abgeben, z. B. Alkohol und Kampfer. Bei seinen Versuchen gab Wasser Wasserstoff, aber keinen

[1]) Vgl. J. J. Thomson, Elektrizität und Materie. Braunschweig 1904.

[2]) Diese Geschichte findet sich ausführlich dargelegt in Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte uud Lehre. Lpz. 1896.

Sauerstoff; van Marum erklärte diese Tatsache daraus, dass sich der Sauerstoff mit dem absperrenden Quecksilber verband. Ammoniak gab ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

Etwas später (1789) gelang es Deimann und Paets van Troostwyk, Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Sie nahmen ein Rohr, in dessen oberes geschlossenes Ende ein Metalldraht eingesiegelt war. Dieser war mit dem einen Pole einer grossen Reibungsmaschine verbunden, der andere Pol war mit einem Draht verbunden, der durch das offene untere Ende in das Rohr eingeführt wurde. Das Rohr war mit Wasser gefüllt und stand in einer Wanne mit Wasser, der elektrische Funke erzeugte Gasblasen im Wasser, die sich im oberen Teil der Röhre ansammelten und das Wasser niederdrückten, bis der obere elektrische Draht die Wasseroberfläche nicht mehr berührte. Dann ging der Funken durch die Gasmischung, die infolgedessen explodierte. Sie erwies sich als ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff. Wahrscheinlich war der grössere Teil des Gases durch den thermischen Effekt des Funkens erzeugt und nicht durch seine elektrolytische Wirkung, wie spätere Experimente von Perrot[1]) zu zeigen scheinen.

Ritter wiederholte diesen Versuch (1801), indem er Silberdrähte als Elektroden verwandte und die Lösung eines Silbersalzes statt des Wassers. Er fand, dass sich eine dünne Silberschicht am negativen Pol abschied. Wenn er den Strom wendete, löste sich diese Silberschicht wieder auf. Dieser Versuch dürfte der erste sein, der die elektrolytische Wirkung des Stromes klar feststellt.

Volta ordnete 1795 die Metalle in eine Reihe nach der elektrischen Ladung, die sie bei Berührung annehmen. Ritter zeigte, dass man dieselbe Reihe erhält, wenn man die Metalle nach ihrer Fähigkeit ordnet, sich gegenseitig aus ihren Salzlösungen zu verdrängen.

Die Konstruktion der Voltaschen Säule durch Volta im Jahre 1800 gab den elektrischen Untersuchungen ein neues Gepräge. Die physiologischen Wirkungen der Säule, und die Grösse der elektrischen Funken, die man damit erzeugen konnte, waren bei weitem nicht so auffällig wie die der alten Elektrisiermaschine, aber die Säule brachte viel grössere chemische Wirkungen hervor. Der Unterschied zwischen der Säule und der Elektrisiermaschine ist der, dass die Säule Elektrizität in grosser Menge, aber von niedrigem Potential liefert, während für die Elektrisiermaschine das Gegenteil gilt. Nun hängen die chemischen Wirkungen hauptsächlich von der Menge der Elektrizität ab, daher war

---

[1]) Perrot, C. r. **46**, 180. **47**, 359 (1858).

die Säule für das Studium der elektrochemischen Erscheinungen von grosser Bedeutung.

Die eigentümlichen Wirkungen der Volta schen Säule erregten allgemeines Interesse, so dass binnen kurzer Zeit, nachdem sie konstruiert war, viele Arbeiten mit ihrer Hilfe ausgeführt wurden. So treffen wir schon im Jahre 1800 auf die klassische Arbeit von Nicholson und Carlisle über die Zersetzung des Wassers (das Salz gelöst enthielt) in Wasserstoff und Sauerstoff. Zuerst benutzten sie Messing-Elektroden und fanden, dass sich Wasserstoff an der Elektrode entwickelte, die mit dem Silberpol der Säule verbunden war. Die Säule war aus Paaren aufgebaut, deren jedes aus einem silbernen Halfcrown-Stück und einer Zinkplatte bestand, von einander getrennt durch Stücke Pappe, die mit angesäuertem Wasser getränkt war. Der Silberpol war also der positive. die andere Messing-Elektrode, die mit dem positiven Silberpol der Säule verbunden war, oxydierte sich, so dass kein freier Sauerstoff erschien. Später benutzten sie Platin-Elektroden, und fanden damit, dass der Sauerstoff, der sich am positiven Pole bildete, in Gasform abgegeben wurde, wenn auch seine Menge nicht so gross war, wie die des Wasserstoffs, der sich am negativen Pol entwickelte. Sie waren über diese Beobachtung sehr erstaunt, da sie erwartet hatten, an beiden Polen sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff in Freiheit gesetzt zu finden. Sie beobachteten auch, dass sich Lakmus am positiven Pol rot färbt, und dass chemische Prozesse in der Säule selbst vor sich gehen, während sie Elektrizität abgibt.

Davy stellte ebenfalls Versuche mit der Volta schen Säule an, udn wurde durch dieselben schon früh (1801) auf die Vermutung geführt, dass die chemischen Prozesse, die in der Säule vor sich gehen, die wahre Ursache des elektrischen Stromes sind, und nicht die Berührung der Metalle, wie Volta annahm. Er baute auch Säulen aus einem Metall (Kupfer) und zwei Flüssigkeiten (einer Lösung von Salpetersäure und einer Lösung von Schwefelkalium), und bewies auf diese Weise die Richtigkeit seiner Anschauung. Damals nahm man an, dass das Wasser in Säure und Base zerlegt wird. Davy zeigte, dass diese Annahme sich nicht bestätigt, wenn reines Wasser in einem Goldgefäss elektrolysiert wird. Die falsche Beobachtung beruhte auf der Verwendung von Gefässen aus Glas und ähnlichen Materialien, die vom Wasser angegriffen wurden. Wenige Jahre später stellte Davy zum ersten Mal Alkali-Metalle dar, indem er Kali und Natron mit Hilfe des elektrischen Stromes zerlegte. Diese Untersuchungen sind später von Bunsen und seinen Schülern weitergeführt worden.

Diese glänzenden Entdeckungen und weitreichenden Unter-

suchungen brachten Davy auf den Gedanken, dass die chemische Affinität in einer elektrischen Ladung der Atome, die sich gegenseitig anziehen, ihren Grund hat. Er stützte sich auf die Ansicht von Volta, wonach zwei Körper, die in Berührung gebracht werden, mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladen werden, und suchte die Quelle der elektrischen Ladungen der Atome in einer Wirkung der Berührung. Bei der Elektrolyse werden die Atome zu dem Pol gezogen, der das entgegengesetzte Zeichen ihrer eigenen elektrischen Ladung hat. Durch den elektrolytischen Prozess werden die Atome in den ungeladenen Zustand zurückgeführt, der ihnen vor ihrer Vereinigung eigentümlich war.

Um dieselbe Zeit (1802) veröffentlichte Berzelius seine Untersuchungen über elektrochemische Fragen, die von ihm und Baron Hisinger ausgeführt waren. Sie zogen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

Neutrale Salze werden von dem elektrischen Strom zerlegt. Im allgemeinen werden chemische Verbindungen vom Strom zersetzt, und ihre Bestandteile sammeln sich an den Polen.

Zum negativen Pol wandern: Brennbare Substanzen (z. B. Wasserstoff), Alkalien und Erden; zum positiven Pol: Sauerstoff, Säuren und oxydierte Verbindungen. Derselbe Stoff kann in manchen Fällen zum positiven, in anderen Fällen zum negativen Pol wandern. So geht z. B. Stickstoff bei der Elektrolyse des Ammoniaks zum negativen Pol, bei der Elektrolyse von Salpetersäure dagegen zusammen mit Sauerstoff zum positiven Pol. Dieser Punkt wurde für Berzelius' elektrochemische Ansichten von Bedeutung: danach konnte dasselbe Atom sich bald wie ein positiv, bald wie ein negativ geladener Körper verhalten, je nach dem anderen Atom oder den Atomen, mit denen es verbunden ist.

Da alle Verbindungen des Sauerstoffs ihn am positiven Pol abgeben, so betrachtete Berzelius den Sauerstoff als die negativste von allen Substanzen. Nächst danach kamen Schwefel, Selen, Stickstoff, die Halogene, Phosphor usw., die nur dann zum negativen Pol gingen, wenn sie aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff in Freiheit gesetzt wurden, sonst aber zum positiven Pol. Aus diesem Grunde stellte er andere Stoffe, die mit Sauerstoff Säuren geben, an das Sauerstoff-Ende seiner Reihe, und je stärker die Säure war, desto näher stellte Berzelius den betreffenden Stoff zum Sauerstoff.

Auf dieselbe Weise bestimmte Berzelius das Kalium als das positivste von allen Elementen. Dem Kalium reihten sich zunächst die anderen Alkalimetalle an, danach die Metalle der alkalischen Erden. Von diesen Metallen weiss man, dass sie alle anderen Metalle aus ihren wässerigen Lösungen verdrängen. Die übrigen Metalle wurden deshalb so

angeordnet, dass von zwei Metallen dasjenige, das das andere aus seinen Salzen verdrängte, näher zum Kalium zu stehen kam als das andere. Wie Ritter schon gezeigt hatte, ist die Reihe der Metalle nach dieser Bestimmungsweise dieselbe, wie die Reihe, in die Volta sie nach ihren elektrischen Ladungen bei der Berührung ordnete, und Berzelius' Reihe der Elemente deckte sich daher auf der positiven Seite mit Voltas Reihe.

Die Reihe von Berzelius sollte, nach seiner Meinung, angeben, dass bei der Elektrolyse einer Verbindung das Element, das in der Reihe näher zum Sauerstoff steht, am positiven Pol abgeschieden wird, während das andere Element, das weiter vom Sauerstoff steht, positiver ist und am negativen Pole abgeschieden wird. Folgende ist seine Reihe der Elemente:

| | | |
|---|---|---|
| Sauerstoff | Tantal | Kobalt |
| Schwefel | Titan | Nickel |
| Selen | Silizium | Eisen |
| Stickstoff | Wasserstoff | Zink |
| Fluor | Gold | Mangan |
| Chlor | Osmium | Cer |
| Brom | Iridium | Tor |
| Jod | Platin | Zirkon |
| Phosphor | Quecksilber | Aluminium |
| Arsen | Rhodium | Yttrium |
| Chrom | Palladium | Beryllium |
| Vanadin | Silber | Magnesium |
| Molybdän | Kupfer | Kalzium |
| Wolfram | Uran | Strontium |
| Bor | Wismut | Barium |
| Kohlenstoff | Zinn | Lithium |
| Antimon | Blei | Natrium |
| Tellur | Kadmium | Kalium |

Berzelius' eigene Vorstellung von der Ursache der elektrischen Ladung der Atome war sehr unklar. Er war der Ansicht, dass die Atome schon ehe sie in Berührung kommen, elektrisiert sind. Jedes Atom kann zugleich sowohl positive wie negative Elektrizität tragen. Die Ladungen dachte er sich um zwei Pole gesammelt. Je nachdem die Wirkung des positiven oder des negativen Poles vorwiegt, zeigen die Atome positive oder negative Eigenschaften, d. h., werden zum negativen oder positiven Pol der Voltaschen Säule gezogen.

Ampère sprach 1821 die Meinung aus, dass die Atome eine gewisse unveränderliche elektrische Ladung besitzen, z. B. Kalium eine positive. Solange das Atom frei ist, hält es an seiner Oberfläche eine Ladung von gleicher Grösse und entgegengesetztem Vorzeichen fest, die es aus dem umgebenden Medium zieht. Der ganze Komplex ist auf diese

Weise neutral. Wenn ein negatives und ein positives Atom in Berührung kommen, brauchen ihre Ladungen keine Elektrizität mehr aus dem umgebenden Medium anzuziehen, sondern binden sich gegenseitig, und die äusseren Ladungen verschwinden.

Ueber diese Frage kam es zu einer Klarheit, bis Faraday 1834 sein Gesetz entdeckte, wonach bei der Elektrolyse verschiedener chemischer Verbindungen die gleiche Elektrizitätsmenge äquivalente Mengen der verschiedenen Produkte in Freiheit setzt, die an den Elektroden erscheinen. Er nannte diese Produkte „Ionen". Zur Prüfung seines Gesetzes liess er dieselbe Elektrizitätsmenge durch zwei hintereinander geschaltete Gefässe gehen, wie Fig. 6 zeigt. Wenn der Strom eine gewisse Zeit geflossen war, wurde die Menge der abgeschiedenen Ionen gemessen. Beispielsweise enthielt das eine Gefäss Stannochlorid, das durch eine untergestellte Spirituslampe im Schmelzen erhalten wurde, das andere Gefäss war ein Voltameter mit angesäuertem Wasser. Er fand, dass sich

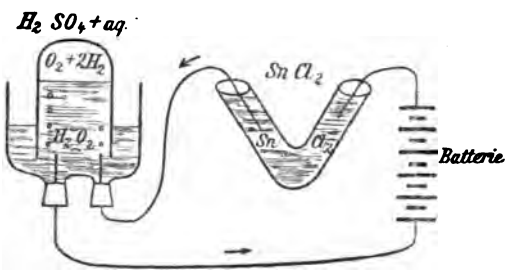



Fig. 6. Nach Faraday.

3,2 Gran Zinn niedergeschlagen hatten, während im Voltameter 3,85 Kubikzoll Knallgas entwickelt waren, entsprechend 0,497 Gran. Da das Aequivalentgewicht von Wasser oder Knallgas 9 ist (9mal grösser als das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, das als Einheit dient), so ist das Aequivalentgewicht des Zinns, nach Faradays Gesetz berechnet, gleich $\frac{3.2}{0{,}497} \cdot 9 = 57{,}9$. Zu Faradays Zeit wurde dieses Aequivalent mit 58 angegeben, es ist jetzt zu 59,4 bestimmt (Atomgewicht von Sn = 118,8).

In derselben Weise bestimmte Faraday die sogenannten elektrochemischen Aequivalente verschiedener Stoffe, d. h. die Mengen, die durch ebensoviel Elektrizität ausgeschieden werden, wie die Gewichts-Einheit Wasserstoff. Er fand, dass die elektrochemischen Aequivalente vollständig den chemischen Aequivalenten entsprechen.

Merkwürdigerweise nahm Faraday trotzdem an, wie man aus seinen Veröffentlichungen sieht, dass ein Strom, der schwach genug ist, durch

einen Elektrolyten durchgehen kann, ohne ihn zu zersetzen. Tatsächlich ist die Zersetzung bei sehr schwachen Strömen manchmal nicht sichtbar, weil die Zersetzungsprodukte, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, sich in der umgebenden Flüssigkeit auflösen. Durch diese Annahme widersprach Faraday seinem eigenen Gesetz. Berzelius bekämpfte es energisch, er hielt an der Meinung fest, dass die beständigsten Verbindungen durch die stärksten Ladungen zusammengehalten werden.

Eine auffallende Erscheinung bei der Elektrolyse, des Wassers z. B., war die, dass seine zwei Bestandteile nicht an derselben Stelle erscheinen, wie Nicholson und Carlisle erwartet hatten, sondern voneinander entfernt, nämlich an den beiden Elektroden, die beliebig weit voneinander abstehen können. Es kann uns daher nicht wundern, wenn Ritter die Idee aussprach, dass Wasserstoff eine Verbindung von Wasser mit negativer Elektrizität und Sauerstoff eine Verbindung von Wasser mit positiver Elektrizität ist. Aber diese Idee liess sich mit der

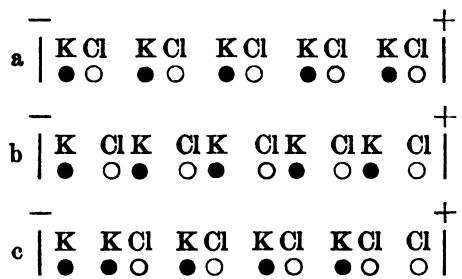



Fig. 7. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten nach Grotthuss.

von Lavoisier bewiesenen Tatsache nicht vereinen, dass Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff allein ist. Deshalb formulierte Grotthuss folgende Hypothese, die allgemein zur Erklärung der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten angenommen wurde.

Er nahm an, dass sich die elektrolytischen Moleküle, z. B. von Chlorkalium, unter dem Einfluss der elektrischen Ladung der Elektroden so anordnen, dass sie alle ihre positive Seite, das Kaliumatom, der negativen Elektrode zuwenden, und ihre negative Seite, das Chloratom, der positiven Elektrode (s. Fig. 7a). Die Moleküle sind in einer analogen Art geordnet, wie die hypothetischen kleinen Molekularmagnete in einem Magneten. Die Elektrolyse kommt dadurch zustande, dass das äusserste Kaliumatom an der negativen Elektrode und das äusserste Chloratom an der positiven Elektrode in Freiheit gesetzt wird. Grotthuss, ebenso wie Davy und Faraday, betrachteten die Elektroden als Wege, auf denen die positive und negative Elektrizität in die elektrolytische Flüssigkeit einströmt, um sich mit den negativen und positiven Ionen zu ver-

binden. Das Wort „Elektrode“ ist von Faraday aus dem Griechischen abgeleitet und bedeutet „Weg der Elektrizität“.

Nachdem die ersten Ionen abgegeben sind, verbindet sich das Chloratom des ersten Moleküls mit dem Kaliumatom des zweiten Moleküls, das Chloratom des zweiten Moleküls mit dem Kaliumatom des dritten, und so fort (s. Fig. 7, b). Unter dem Einfluss der Ladung der Elektroden drehen sich die Moleküle wieder, so dass sie wie zuerst „polarisiert“ sind (s. Fig. 7, c). Nun setzt eine neue Elektrolyse ein, die das zweite Kaliumatom und das vorletzte Chloratom in Freiheit setzt, und so fort. Diese Wanderung der positiven und negativen Teile des Moleküls, die wir jetzt Ionen nennen, geht bei verschiedenen Ionen nicht mit derselben Geschwindigkeit vor sich. Dies wurde von Hittorf in seinen meisterhaften Arbeiten über die Wanderung der Ionen gezeigt, die er um die Mitte des letzten Jahrhunderts ausführte. Auf diese Untersuchung, die mit der Dissoziationstheorie der Elektrolyte eng zusammenhängt, werden wir später näher eingehen.

Um überflüssige Schwierigkeiten zu vermeiden, wollen wir hier die Resultate dieser Theorie vorausnehmen. Danach sind die leitenden Moleküle in ihre geladenen Ionen gespalten, die sich frei durcheinander in der elektrolytischen Flüssigkeit bewegen. Wenn wir nun zwei Elektroden, die etwa mit einem Akkumulator verbunden sind, in die Flüssigkeit tauchen, so erhält sie an der positiven Elektrode ein höheres elektrisches Potential als an der negativen. Alle positiv geladenen Körper, folglich auch die positiven Ionen, bewegen sich, wenn sie frei sind, von höherem zu niedrigerem Potential, und negativ geladene Körper, folglich auch negative Ionen, in der entgegengesetzten Richtung. Die Geschwindigkeit der Ionen hängt nur von der Grösse des Potentialfalls pro Längeneinheit und von der Reibung ab, die die Ionen in der umgebenden Flüssigkeit erfahren. Diese Reibung ist nicht bei allen Ionen dieselbe, deshalb bewegen sie sich unter dem Einfluss derselben elektrischen Kraft mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Die Bedeutung des Faradayschen Gesetzes ist im Lichte dieser modernen Anschauung sehr einfach. Angenommen, wir hätten eine sehr verdünnte Lösung von Salzsäure, und lösten Natrium darin auf. Die HCl-Moleküle sind praktisch vollständig in ihre Ionen dissoziert, und zwar Wasserstoff-Ionen, die positiv geladen sind, da sie mit dem Strome von höherem zu niederem Potential wandern, und Chlor-Ionen, die ebenso stark negativ geladen sind, denn die Flüssigkeit ist elektrisch neutral. Hier ist die Zusammensetzung des Moleküls so einfach, dass über die Zusammensetzung der Ionen kein Zweifel herrschen kann. Die Berührung der Säure mit dem elektrisch neutralen Natrium bewirkt dessen Auf-

lösung, und eine chemisch äquivalente Menge elektrisch neutrales Wasserstoffgas entweicht. Da die Wasserstoffatome vorher als Ionen positiv elektrisch geladen waren, und jetzt in neutralem Zustand entweichen, müssen sie ihre ganze Ladung an die Flüssigkeit abgegeben haben. Diese Ladung muss an das aufgelöste Natrium gegangen sein, denn die andren Teile der Flüssigkeit sind unverändert. Folglich tragen die Natrium-Ionen in der neuen Lösung genau ebensoviel positive Elektrizität wie vorher die chemisch äquivalente Menge Wasserstoff-Ionen. Das ist aber das Faradaysche Gesetz in anderer Ausdrucksweise. In jedem anderen Falle, wenn ein positives Ion durch ein anderes ersetzt wird, können wir genau ebenso beweisen, dass das neue Ion eine ebenso grosse Ladung mitführt wie das alte, denn die Vertretung muss notwendigerweise im Verhältnis der Aequivalente vor sich gehen. Die Ladung eines Gramms Wasserstoff als Ion ist zu 96 500 Coulomb bestimmt worden.

Im Chlornatrium ist das Natrium das positive Ion, alle Stoffe, die Natrium in Chlornatrium chemisch vertreten können, spielen daher gleichfalls die Rolle positiver Ionen. Das sind die verschiedenen Metalle, ferner Wasserstoff, Ammonium, Uranyl ($UO_2$) und viele andere sogenannte zusammengesetzte Radikale, zum grössten Teil aus dem Reich der organischen Chemie. Die negativen Ionen sind die Reste, die übrig bleiben, wenn die Salze und Säuren ihrer Metall- und Wassertoffatome beraubt werden. So sind die Ionen des Ferrocyankaliums 4K und $FeC_6N_6$, das vier Atomladungen trägt, da es vier K-Ionen äquivalent ist, die jedes eine Atomladung mitführen. Die Ionen des Phenylammoniumchlorids $C_6H_5NH_3Cl$ sind $C_6H_5NH_3$, das als Ersatz des Na in NaCl angesehen werden kann, und Cl, jedes mit einer Atomladung behaftet.

Wenn in die Chlorwasserstoffsäure Zink für Wasserstoff eingeführt wird, so ersetzt jedes Atom Zink zwei Atome Wasserstoff, wir sagen deshalb, dass das Zinkion zwei Atomladungen Elektrizität trägt.

Das entspricht offenbar dem chemischen Ausdruck, dass Zink ein zweiwertiger Körper ist. Ebenso finden wir, dass das Aluminium-Ion drei Atomladungen trägt, was bedeutet, dass es chemisch dreiwertig ist. Manche Metalle liefern zwei verschiedene Ionen, z. B. Eisen, dessen Ionen zweiwertig in den Ferroverbindungen und dreiwertig in den Ferriverbindungen sind. Zuweilen bildet ein Metall Ionen von verschiedener Zusammensetzung, aber gleicher Wertigkeit, z. B. gibt Quecksilber die zweiwertigen Ionen $Hg_2$ in den Merkurosalzen und die ebenfalls zweiwertigen Hg-Ionen in den Merkurisalzen.

## 6. Kapitel: Elektrische Kräfte zwischen Atomen. (Fortsetzung). Die chemische Valenz und Affininität.

Offenbar rühren wir hier an die schwierige Frage der Valenz-Regelmässigkeiten. Solange wir gewöhnliche Elektrolyten betrachten, ist die Sache sehr einfach. Aber wenn wir die Konsequenzen aus dem Satz ziehen, dass alle Atomkomplexe, die ein Metall in einem seiner Salze vertreten können, oder von ihm vertreten werden können, in ihren Verbindungen als Ionen auftreten: so kommen wir zu einem System, das mit dem Berzeliusschen sogenannten „dualistischen System" viel Aehnlichkeit hat, einem System, dem sich doch gewichtige Schwierigkeiten in den Weg stellten.

Diesen Schritt tat Helmholtz in seiner berühmten Faraday-Vorlesung von 1881,[1]) die sozusagen die Berzeliussche Theorie wieder zum Leben erweckte. Vierzig Jahre früher war sie verlassen worden, nach den siegreichen Angriffen, die mit dem Aufblühen der modernen organischen Chemie zusammenhingen. Dumas hatte z. B. gefunden, dass Chlor, nach Berzelius ein stark negatives Element, den positiven Wasserstoff in der Essigsäure ersetzen kann, und dass das Substitutionsprodukt nahe dieselben Eigenschaften hat, wie die ursprüngliche Essigsäure. Diese Tatsache schien mit der Berzeliusschen Theorie unvereinbar und aus diesen und anderen ähnlichen Gründen gab man sie auf. (Berzelius hätte von seinem Satz Gebrauch machen können, dass dasselbe Atom bald positiv und bald negativ sein kann, wie er es z. B. für Stickstoff angenommen hatte.) Helmholtz erinnerte daran, dass schon Faraday die Ansicht ausgesprochen hat, der Schwefel wäre im Silbersulfid negativ geladen, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen positiv. Später vermutete Faraday, dass die Ausscheidung des Schwefels aus Schwefelsäure eine „sekundäre" Wirkung sein möchte. Bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure kann Wasserstoff das Kation (positive Ion) sein, das sich hinterher mit dem Sauerstoff der Säure verbindet und den Schwefel austreibt. Aber wenn das auch der Fall ist, so hat doch der Wasserstoff seine positive Ladung behalten, wenn er nach seiner Wiedervereinigung mit Sauerstoff Wasser gebildet hat, und was positive Ladung an die negative Elektrode abgibt, muss doch der Schwefel sein. Folglich muss dieser Schwefel der Schwefelsäure mit positiven Aequivalenten Elektrizität geladen sein. Dieselbe Ueberlegung kann auf viele andere Fälle angewandt werden. Jetzt erhebt sich die Frage: „Sind diese

---

[1]) Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen. Leipzig 1895. Bd. 3, S. 52.

Beziehungen zwischen Elektrizität und chemischer Verbindung auf die Körperklasse beschränkt, die wir als Elektrolyte kennen?“ Helmholtz gibt zwei scharfe Methoden an, um elektrolytische Leitfähigkeit zu entdecken. Die eine besteht in der Beobachtung der sogenannten elektrolytischen Polarisation, nachdem ein Strom durch den elektrolytischen Leiter gegangen ist. Wenn wir zwei Platinbleche in eine elektrolytische Flüssigkeit tauchen, und sie eine Zeit lang mit einer galvanischen Batterie verbinden, und dann die Batterie durch ein Quadrantelektrometer ersetzen, so zeigt sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinblechen. Das beruht auf einer Veränderung in der Natur der Platinbleche, sie sind mit dünnen Schichten der beiden Zersetzungsprodukte bedeckt, die der Strom aus der elektrolytischen Flüssigkeit abgeschieden hat. Ein Schüler von Helmholtz, Picker, führte derartige Versuche aus; als Batterie benutzte er acht Daniell-Elemente, die er während 24 Stunden auf die Flüssigkeit wirken liess, deren elektrolytische Leitfähigkeit er prüfte. Er erhielt Elektrometer-Ausschläge, die in reinstem Alkohol, Aether und Terpentinöl 0,35 Volt betrugen, in Benzol etwa 0,9 Volt.

Die andere Methode besteht darin, zwei verschiedene Metallbleche mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung zu bringen, und dann auf eine Potentialdifferenz zu prüfen. „Wenn die Berührung lange genug dauert, so geben selbst Glas, Harz, Schellack, Paraffin, Schwefel, die besten Isolatoren die wir kennen“, dieselben Effekte wie Elektrolyte: „Alle diese Tatsachen beweisen, dass die elektrolytische Leitung sich durchaus nicht auf die Lösung der Säuren, (Basen) und Salze beschränkt. Es wird indessen wohl eine schwierige Aufgabe sein, die Ausdehnung der elektrolytischen Leitfähigkeit festzustellen, und ich bin noch nicht imstande, eine positive Antwort darauf zu geben.“

Später scheint Helmholtz dem Gedanken zuzuneigen, dass alle chemischen Verbindungen Elektrolyte sind. „Wenn wir aus den Tatsachen schliessen, dass jede Affinitäts-Einheit mit einem Aequivalent Elektrizität, entweder positiver oder negativer, geladen ist, so können elektrisch neutrale Verbindungen nur auf die Weise entstehen, dass jede positiv geladene Einheit sich unter dem Einfluss einer mächtigen elektrischen Anziehung mit einer anderen Einheit, die negativ geladen ist, vereinigt. Sie sehen, dass so Verbindungen hervorgebracht werden müssen, in denen jede Affinitätseinheit jedes Atoms mit einer und nur einer Einheit eines anderen Atoms verbunden ist. Das ist, wie Sie sofort erkennen, die moderne chemische Theorie der Valenz, die alle gesättigten Verbindungen umfasst. Die Tatsache, dass auch elementare Stoffe mit wenigen Ausnahmen Moleküle haben, die aus zwei Atomen zusammengesetzt sind, macht es wahrscheinlich, dass auch in diesen Fällen

die Neutralisation durch die Vereinigung der beiden Atome zustande kommt, deren jedes mit seinem vollen elektrischen Aequivalent geladen ist, und nicht durch die Neutralisation jeder einzelnen Affinitätseinheit.

Ungesättigte Verbindungen mit einer geraden Anzahl unverbundener Affinitätseinheiten bieten keinen Einwand gegen eine solche Hypotese; sie können mit gleichen Aequivalenten entgegengesetzter Elektrizität geladen sein. Ungesättigte Verbindungen mit nur einer unverbundenen Einheit, die nur bei hohen Temperaturen existieren, können erklärt werden als dissoziert durch die heftige molekulare Bewegung der Wärme entgegen ihrer elektrischen Anziehung. Aber es bleibt ein einziges Beispiel einer Verbindung, die nach dem Avogadroschen Gesetz selbst bei der niedrigsten Temperatur als ungesättigt angesehen werden muss, nämlich Stickoxyd (NO), ein Körper, der ganz ungewöhnliche Eigentümlichkeiten zeigt, und dessen Verhalten vielleicht zukünftige Forschungen aufklären werden."

Diese Worte sind ein sehr klarer Ausdruck der Ansichten, die in jener Zeit unter den Chemikern herrschten. Helmholtz war mit chemischen Erscheinungen nicht vertraut genug, um eine Abänderung dieser Ansichten zu versuchen. Helmholtz hätte schon selbst einen zweiten Stoff anführen können, nämlich $NO_2$, der auch aus den Valenzregeln herausfällt, wie sie damals angenommen waren. Aber später haben Bestimmungen der Gasdichte sowohl wie des Gefrierpunkts bewiesen, dass noch mehr Moleküle vorhanden sind, deren nach den Gesetzen von Avogadro und van't Hoff bestimmte Zusammensetzung mit den Valenzregeln nicht besser übereinstimmt, als die Molekularformel NO. Die Chemiker haben daher den Lehrsatz aufgegeben, dass ungesättigte Verbindungen immer „eine gerade Anzahl unverbundener Affinitätseinheiten" aufweisen. Heute scheinen die meisten von ihnen zu der Ansicht zu neigen, dass Stickstoff in seinen Sauerstoffverbindungen 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-wertig sein kann, und ebenso andere Elemente ihre Valenz ändern. In den meisten Fällen zwar ändert sich die Valenz um gerade Zahlen, aber nicht immer.

Bei der Elektrolyse einer Verbindung, z. B. Wasser, muss elektrische Arbeit zur Ueberwindung aller Kräfte geleistet werden, die die Bestandteile des Moleküls zusammenhalten. Es ist leicht, diese elektrische Arbeit, die während der Elektrolyse verbraucht wird, zu berechnen, sie ist das Produkt aus der zur Zerlegung notwendigen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft. Wenn die Elektrizitätsmenge nach Coulomb und die elektromotorische Kraft nach Volt gemessen wird, so bekommen wir die Arbeit in Joule ausgedrückt. (1 Joule = 0,24 Kalorien).

Nun ist zur Elektrolyse eines Gramm-Aequivalentes von einer Ver-

bindung nach dem Faradayschen Gesetz immer dieselbe Elektrizitätsmenge erforderlich, und zwar 96 500 Coulomb. Nennen wir die elektromotorische Kraft, die bei der Zerlegung angewandt wurde, e, so wird folglich die Arbeit, die bei der Elektrolyse eines Gramm-Aequivalents geleistet ist

$$A = 96\,500 \cdot e \text{ Joule} = 23\,070 \cdot e \text{ Kalorien.}$$

Diese Arbeit, die für die Zerlegung erfordert wird, ist also der elektromotorischen Kraft proportional und folglich kann diese Grösse als ein Maass der Affinität betrachtet werden, die die Moleküle zusammenhält. Das Studium der elektromotorischen Kräfte hat unsere Ideen über chemische Affinität in hohem Masse geklärt und auch ergeben, dass dieselbe der Wärme, die sich bei der Bildung des Moleküls aus seinen Bestandteilen entwickelt, nicht proportional ist. So ist z. B. die elektromotorische Kraft, die erforderlich ist, Wasser zu zersetzen, bei Anwendung von Palladium-Elektroden, die die Zersetzungsprodukte $H_2$ und $O_2$ absorbieren, etwa gleich 1,1 Volt gefunden worden. Die Arbeit, die geleistet wird, um ein Grammäquivalent zu elektrolysieren, ist folglich gleich $1{,}1 \cdot 23\,070 = 25\,380$ Kalorien. Die Verbrennungswärme eines Grammäquivalentes Wasserstoff (1 Gramm) ist 34 200 Kalorien, gänzlich verschieden von der Affinitätsarbeit.

Die Kräfte, die die Moleküle zusammenhalten, mögen verschiedener Art sein. Berzelius, Davy und Faraday waren der Ansicht, dass die Hauptkraft die Anziehung zwischen den elektrischen Ladungen der Atome ist, und Helmholtz macht diese Auffassung sehr wahrscheinlich durch folgende Ueberlegungen: 1 Coulomb ist gleich $3 \cdot 10^9$ elektrostatischen Einheiten. Die Ladung eines Gramms Wasserstoff ist 96 500 Coulomb $= 28\,950 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten. Die elektrostatische Einheit der Elektrizität ist so definiert, dass zwei Partikelchen, jedes mit einer solchen Einheit positiver Elektrizität geladen, einander mit einer Kraft von 1 Dyne abstossen, wenn sie sich in 1 cm Entfernung von einander befinden. Wenn das eine positiv, das andere negativ geladen wäre, jedes mit einer solchen Einheitsladung, so würden sie einander mit der Kraft von 1 Dyne anziehen. Diese Anziehung ist dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional, so dass zwei solche Teilchen, die 1 Kilometer ($= 10^5$ cm) von einander entfernt wären, einander mit einer Kraft von $10^{-10}$ Dynen anziehen würden, oder, da die Dyne gleich $1{,}02 \cdot 10^{-6}$ Kilogramm ist, mit einer Kraft gleich $1{,}02 \cdot 10^{-16}$ kg Gewicht. Ferner ist die Anziehung proportional den Ladungen der beiden Teilchen; wenn sie mit der Elektrizitätsmenge geladen sind, die ein Grammatom Wasserstoff trägt, so beträgt die Anziehung bei einer Entfernung von einem Kilometer $28\,950 \cdot 10^{10} \cdot 28\,950 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-16} = 8{,}54 \cdot 10^{12}$ kg.

Wir können diese Anziehung mit der Anziehung vergleichen, die die Gravitation schwerer Massen ausübt. Die Schwerkraftskonstante ist $6{,}67 \cdot 10^{-8}$, mit anderen Worten, zwei Massen von je 1 Gramm ziehen einander mit einer Kraft von $6{,}67 \cdot 10^{-8}$ Dynen an, wenn sie sich 1 cm von einander entfernt befinden. Daraus können wir leicht berechnen, wie gross zwei gleiche Massen sein müssen, damit sie sich aus 1 km Entfernung mit der Kraft $8{,}54 \cdot 10^{12}$ kg anziehen: wir finden ihre Masse gleich $1{,}12 \cdot 10^{18}$ g $= 1{,}12 \cdot 10^{15}$kg. Die Masse des Erdballs beträgt $5{,}985 \cdot 10^{24}$ kg, die Masse dieser anziehenden Körper wäre also $5{,}34 \cdot 10^{9}$ mal kleiner als die Erdmasse, d. h. wenn sie aus demselben Material wie die Erde beständen (sp. Gewicht 5,52) so würden ihre Radien 1750 mal kleiner als der Erdradius sein, d. i. 3,65 km. Hieraus wird klar, wieviel grösser die elektrischen Anziehungen zwischen den Atomen sind, als die Gravitationskräfte.

Wir können jetzt die Energie ausrechnen, die notwendig ist, um zwei Atome eines Moleküls, z. B. eines Wassermoleküls, auseinander zu reissen. Ein Gramm Wasserstoff füllt bei 0° C und 76 cm Druck einen Raum von 11 200 cm³ aus, und die Anzahl Moleküle in einem cm³, bei 0° C und 76 cm Druck, ist zu ungefähr $21 \cdot 10^{18}$ berechnet. Folglich enthält ein Gramm Wasserstoff $11\,200 \cdot 21 \cdot 10^{18} = 2356 \cdot 10^{20}$ Moleküle und die doppelte Anzahl Atome. Die Ladung eines Atoms Wasserstoff ist daher $\frac{28\,950 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 2356 \cdot 10^{20}} = 6{,}14 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, die Ladung eines Atoms Sauerstoff doppelt so gross. Die Arbeit, die geleistet wird, wenn zwei kleine Kugeln, jede mit einer elektrostatischen Einheit beladen, aus unendlicher Entfernung auf r cm Abstand gebracht werden, ist gleich $\frac{1}{r}$ Erg $= \frac{1}{418 \cdot 10^5 \cdot r}$ Kalorien. Folglich, wenn ein Atom Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff aus unendlicher Entfernung auf ein Hundertmillionstel cm genähert werden (ungefähr die Molekulardistanz in Flüssigkeiten und festen Körpern), so ist die geleistete Arbeit gleich

$$(12 \cdot 28 \cdot 10^{-10} \cdot 12{,}2810^{-10} - 6{,}14 \cdot 10^{-10} \cdot 6{,}14 \cdot 10^{-10}) \frac{10^8}{418 \cdot 10^5} \text{ cal}$$
$$= 0{,}27 \cdot 10^{-17} \text{ cal.}$$

Das erste Glied stammt von der Anziehung zwischen der Ladung des Sauerstoffatoms und den Ladungen der zwei Wasserstoffatome, und das zweite Glied von der Abstossung zwischen den Ladungen der beiden Wasserstoffatome. Nun enthält ein g Wasserstoff $2356 \cdot 10^{20}$ Moleküle, und 9 g Wasser bestehen aus genau dieser Anzahl Sauerstoffatome und

doppelt soviel Wasserstoffatomen. Folglich ist die entsprechende elektrische Arbeit $2356 . 10^{20} . 0{,}27 . 10^{-17} = 636\,120$ Kalorien.

Diese Energie entspricht der Bildung von 9 g Wasser aus seinen konstituierenden Atomen, angenommen dass diese nur durch elektrische Kräfte zusammenhängen. Sie übersteigt um das 18,6-fache die Wärme, die bei der Bildung von 9 g Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff in Gasform entwickelt wird (34 200 cal.) Zwischen diesen zwei Werten ist ein grosser Unterschied. Die Zersetzung zweier Wassermoleküle in ihre Atome können wir uns in zwei Stadien zerlegt denken: im ersten Stadium werden die zwei Wassermoleküle in zwei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Sauerstoff getrennt, darauf im zweiten diese Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle in die entsprechenden Atome. Es ist plausibel, anzunehmen, dass die zweite Arbeit 17,6 mal grösser ist, als die erste. Wir schliessen also, dass die elektrischen Kräfte, die die Atome in den Molekülen zusammenhalten, von solcher Grösse sind, dass wir nach keinen anderen Kräften für diesen Zweck zu suchen brauchen, und es ist weiter wahrscheinlich, das diese Kräfte wenn nicht die einzigen, so doch die hauptsächlichen sind, die die Atome verbinden.

Dieser Schluss, der von Helmholtz in seiner Faraday-Rede ausgesprochen wurde, ist durch Rechnungen der Herren Richarz[1]) und Ebert[2]) stark gestützt worden, Rechnungen die sich auf die Dissoziationswärme von Untersalpetersäure ($N_2O_4$), Jod und Wasserstoff beziehen und den oben angeführten ähneln.

Der Fehler, den Berzelius beging, bestand in der Voraussetzung, dass die Kräfte, mit denen eine Valenz wirkt, nur von der Grösse der elektrischen Ladung abhängen. Nach dem Gesetz von Faraday sind die Elektrizitätsmengen für jede Valenzeinheit immer gleich, aber die verbindende Kraft kann trotzdem eine sehr ungleiche Stärke haben, je nach dem Abstand zwischen den elektrischen Ladungen. Die Arbeit, solch eine Verbindung zu zerlegen, wird doppelt so gross, wenn die Ladungen den halben Abstand haben, als wenn sie durch einen ganzen Abstand von einander getrennt sind.

Wir haben oben gesehen, wie man die Arbeit zur Zerlegung einer Verbindung, in diesem Fall des Wassers, aus der elektromotorischen Kraft bei der Zersetzung berechnen kann. Dabei muss man genau darauf achten, dass der Prozess reversibel ist, d. h., dass man dieselbe Arbeit wiedergewinnen kann, wenn der Prozess in umgekehrter Richtung verläuft. Bei der Zersetzung von Wasser (mit Zusatz von Säure oder Alkali) zwischen

---

[1]) Richarz, Sitzungsber. d. Münchner Akad. d. Wiss. 24, 1 (1894).
[2]) Ebert, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 56, 255 (1893).

Platinelektroden fand beispielsweise Leblanc[1]), dass eine elektromotorische Kraft von etwa 1,67 Volt nötig war, also etwa anderthalb mal so viel wie oben für die Zersetzung zwischen Palladium-Elektroden angegeben ist. In der Tat ist die Zerlegung des Wassers zwischen Platin-Elektroden nicht reversibel. Aus Leblancs Untersuchung ging aber eine andere Tatsache hervor, die theoretisch sehr leicht zu verstehen ist, nämlich, dass die Arbeit zur Zersetzung des Wassers von der Natur der zugesetzten Säure oder Basis unabhängig ist. Dabei wird vorausgesetzt, dass wirklich Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden abgeschieden werden, was beispielsweise nicht der Fall ist, wenn die zugesetzte Säure ein Halogenwasserstoff ist.

Die Arbeit, welche zur Zerlegung einer chemischen Verbindung nötig ist, entspricht sehr nahe dem alten, weniger präzisen Begriff der Affinität. Mit Hilfe der Bestimmung von elektromotorischen Kräften können wir die Affinitäten messen, welche sich bei vielen chemischen Prozessen betätigen. So z. B. können wir die Affinität ermitteln, welche die Neutralisation einer Säure, z. B. $HNO_3$, mit einer Basis, z. B. KOH, bewirkt. Wir setzen ein galvanisches Element zusammen, welches aus folgenden Einzelteilen besteht:

$$\text{PdH}|\text{OHK}|\text{NO}_3\text{K}|\text{NO}_3\text{H}|\text{HPd} \quad (\ggg\rightarrow)$$

Leiten wir den Strom in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung von dem mit Wasserstoff beladenen Palladiumblech durch die Lösungen der Kalilauge, des Salpeters und der Salpetersäure zum zweiten mit Wasserstoff beladenen Palladiumblech, so ist die Zusammensetzung nach Durchgang von 96 500 Coulomb die folgende:

$$\text{Pd}|\text{HOH}|\text{KNO}_3|\text{KNO}_3|\text{HHPd}.$$

Durch den Prozess ist also je ein Grammolekül von KOH und $HNO_3$ in $H_2O$ und $KNO_3$ umgewandelt. (Die Ueberführung von Wasserstoff von links nach rechts entspricht keinem Aufwand von Arbeit). Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist 0,675 Volt, einer Arbeit von $23\,070 \cdot 0{,}675 = 15\,570$ cal. entsprechend. Die bei diesem Prozess beobachtete Wärmeentwicklung ist etwas geringer, 13 550 cal.

In ähnlicher Weise kann die Affinität bestimmt werden, zufolge welcher ein schwerlösliches Salz bei der Mischung der Lösungen von zwei leichtlöslichen Salzen ausfällt, z. B. AgCl aus einer Mischung von $AgNO_3$ und NaCl. Man verfertigt ein galvanisches Element von der Zusammensetzung:

---

[1]) Leblanc, Z. f. phys. Ch. 8, 299 (1891) und 12, 333 (1892).

$$\text{Ag}\,\text{Ag}\,|\,\text{Cl}\,\text{Na}\,|\,\text{NO}_3\,\text{Na}\,|\,\text{NO}_3\,\text{Ag}\,|\,\text{Ag}$$

Bei Durchgang des Stromes in der Pfeilrichtung entsteht die Kombination:

$$\text{Ag}\,|\,\text{AgCl}\,|\,\text{NaNO}_3\,|\,\text{NaNO}_3\,|\,\text{Ag}\,\text{Ag}$$

d. h. ein Umsatz von NaCl und $AgNO_3$ in AgCl und $NaNO_3$ hat stattgefunden.

Die wichtigste der Umsetzungen, deren Affinität auf diese Weise bestimmt werden kann, ist diejenige, bei welcher ein Metall ein anderes aus einem seiner Salze austreibt, z. B. bei der Reaktion von Zink mit Kupfersulfat. Dieser Prozess läuft in dem Daniellschen Element:

$$\text{Zn}\,\text{Zn}\,|\,\text{SO}_4\,\text{Zn}\,|\,\text{SO}_4\,\text{Cu}\,|\,\text{Cu} = \text{Zn}\,|\,\text{ZnSO}_4\,|\,\text{ZnSO}_4\,|\,\text{Cu}\,\text{Cu}$$

ab. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist etwa 1,1 Volt, 25 380 cal. entsprechend. Diese Affinität entspricht sehr nahe der Wärmeentwicklung 25 065 cal. bei dem Umsatz von 1 Grammäquivalent (32,7 Gramm $= \frac{1}{2}$ Grammatom) Zink mit Kupfersulfat in verdünnter Lösung. Da nun nach Ansicht der Thermochemiker die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozess ein Maass der Affinität ist, so ist es ganz verständlich, dass die leitenden Thermochemiker Berthelot und Thomsen diese und ähnliche Messungen[1]) als Stütze für ihre Ansicht, die früher von Helmholtz und Lord Kelvin (Wm. Thomson) ausgesprochen war, verwertet haben.

Aber es gibt eine sehr grosse Zahl von ähnlichen Fällen, bei welchen die genannte Uebereinstimmung nicht stattfindet, wie wir oben für die Zersetzung von Wasser gesehen haben. Helmholtz[2]) hat mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes folgende Formel abgeleitet:

$$\frac{23070\,\mathrm{de}}{\mathrm{dT}} = \frac{23070\,\mathrm{e} - \mathrm{W}}{\mathrm{T}}$$

worin e die elektromotorische Kraft der Kombination, T die absolute Temperatur und W die Wärmeentwicklung bei Umsatz von einem Grammäquivalent bedeuten. Dieser Satz ist für sehr viele Fälle verifiziert worden.

Wenn de/dT, d. h. die Zunahme der elektromotorischen Kraft (oder der Affinität) pro Grad Celsius, gleich Null ist, so trifft auch die Behauptung der Thermochemiker (die sogenannte Thomsonsche Regel) zu. Dies ist tatsächlich sehr nahe erfüllt bei dem Daniellschen Element und einigen ähnlichen von Thomsen untersuchten Kombinationen.

---

[1]) Jul. Thomsen: Ann. d. Ch. u. Phys. (3), 11, 246 (1880).

[2]) Helmholtz: Sitz.-Ber. d. Berl. Ak. 1882.

Eine sehr grosse Rolle hat eine Untersuchung von Helmholtz[1]) über die elektromotorische Kraft der sogenannten Konzentrationselemente gespielt. Bei diesen stehen zwei ungleich konzentrierte Lösungen desselben Salzes in Kontakt mit einander und mit dem im Salze enthaltenen Metall. Ein solches Element ist z. B. die Kombination:

$$\text{Cu}\,|\,\text{Konc. } CuSO_4\,|\,\text{verd. } CuSO_4\,|\,\text{Cu}.$$

Wenn dieses Element nun geschlossen wird, so geht der Strom in der vom Pfeil angegebenen Richtung. Dabei fällt Kupfer auf der linken Seite aus und löst sich auf der rechten Seite auf, wodurch die konzentrierte Lösung sich verdünnt, die verdünnte sich dagegen konzentriert. Man kann denselben Effekt dadurch erreichen, dass man Wasser von der verdünnten Lösung (mit dem Dampfdruck P) abdunsten und sich in die konzentrierte Lösung (Dampfdruck p) kondensieren lässt. Die dabei geleistete Arbeit ist pro Grammolekül (18 g) überführtes Wasser:

$$A = 1{,}99 \cdot T \cdot \text{lognat}\frac{P}{p}$$

Es gibt also hier zwei Methoden, die Arbeit bei der Wasserüberführung zu berechnen, erstens durch Messung der elektrischen Kraft des Konzentrationselementes, zweitens durch Messung des Dampfdruckes der angewandten Lösungen. Offenbar gelingt es auf diese Weise eine Relation zwischen diesen Grössen zu finden, welche Helmholtz auch abgeleitet hat. Spätere wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet sind von Nernst[2]), Planck[3]) u. A. ausgeführt.

Es gibt eine grosse Zahl von sogenannten molekularen Verbindungen, in welchen chemische Substanzen mit sogenanntem Kristallwasser, Kristallalkohol oder Aether, Ammoniak oder organischen Basen etc. vereinigt sind. In diesen Fällen kann man den angelagerten Körper, Wasser, Alkohol etc. aus der Verbindung durch Abdampfung austreiben. Man kann dabei seinen Dampfdruck (p) messen und durch Kenntnis des Dampfdruckes (P) des reinen Wassers, Alkohols etc. aus der obenstehenden Formel die Arbeit d. h. die Affinität messen, welche bei der Verbindung sich betätigt. Diese Arbeit wird nach Helmholtz häufig freie Energie genannt.

Um beim Kristallwasser zu bleiben, so ist bekannt, dass viele Salze Wasser in verschiedenen Mengen anlagern können. Die Stabilität der entstehenden Wasserverbindungen, die durch die Spannung des abdissozierten Wasserdampfes zu messen ist, ist verschieden. So haben

---

[1]) Helmholtz, Ann. d. Ch. u. Phys. (3), 3, 201, (1878).
[2]) Nernst, Z. f. phys. Ch. 2, 613 (1888), 4, 129 (1889).
[3]) Planck, Ann. d. Ch. u. Phys. (3), 40, 561, (1890).

z. B. die Kristallwasserverbindungen des Kupfersulfats bei 50° C folgende Spannungen des Wasserdampfes (nach Pareau)[1]):

| $CuSO_4 + 1\,H_2O$ | $CuSO_4 + 3H_2O$ | $CuSO_4 + 5H_2O$ | (reines Wasser) |
|---|---|---|---|
| 4,4 mm | 30 mm | 47 mm. | 91 mm |

Auch die Wärmeentwicklung bei Anlagerung der verschiedenen Wassermoleküle ist verschieden, wie Thomsens[2]) Messungen zeigen. So ist für Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ die Wärmeentwicklung bei der Anlagerung der zwei ersten $H_2O$-Moleküle an das wasserfreie Salz 3010 cal. pro Molekül, bei den folgenden zehn Molekülen je 2240 cal. Bei dem Natriumkarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$ ruft das erste Molekül $H_2O$ eine Wärme-Entwicklung von 3390, die sieben folgenden von je 2120 und die zwei letzten von je 1700 cal hervor. Aus Pareaus Angaben kann man die Arbeit berechnen, welche bei der Ueberführung eines Grammoleküls (18 g) Wasser (Dampfdruck P) in Kristallwasser bei der abs. Temperatur T (Dampfdruck p) gewonnen werden kann. Diese Arbeit, welche der Differenz der freien Energie des Wassers und des Kristallwassers gleich ist, ist wie die unten stehenden Daten von Thomsen[2]) zeigen, viel geringer, als die gleichzeitige Wärmeentwicklung (W). Diese Wärme ist, wie leicht ersichtlich, gleich der Differenz der Lösungswärme von $CuSO_4 + nH_2O$ und von $CuSO_4 + (n+1)H_2O$.

| Salz | Lösungswärme | Bindungswärme von 1 Mol $H_2O$ | Arbeit b. Bindung von 1 Mol $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $CuSO_4$ | 15800 cal | | |
| $CuSO_4 + H_2O$ | 9330 „ | 6470 cal | 1940 cal |
| $CuSO_4 + 2\,H_2O$ | 6160 „ | 3170 „ | 710 „ |
| $CuSO_4 + 3\,H_2O$ | 2810 „ | 3350 „ | 710 „ |
| $CuSO_4 + 4\,H_2O$ | 630 „ | 2180 „ | 423 „ |
| $CnSO_4 + 5\,H_2O$ | — 2750 „ | 3380 „ | 423 „ |

Dieser Fall gibt ein schönes Beispiel dafür, dass die Arbeit nicht mit der Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozess gleich gesetzt werden darf. Diese letztere Ansicht wurde lange von dem Thermochemikern aufrecht erhalten. Die Voraussehungen über die Stabilität (Stärke) der verschiedenen Verbindungen und über den daraus zu berechnenden Gang chemischer Reaktionen, welche aus diesem Satz von den Thermochemikern abgeleitet werden, sind, wie van't Hoff gezeigt hat, nur beim absoluten Nullpunkt zutreffend[3]). Weil die gewöhnlichen Tem-

---

[1]) Pareau, Ann. d. Phys. und Ch. (3), 1, 39 (1877).

[2]) Thomsen, J. f. praktische Ch. (2), 18, 1 (1878).

[3]) Setzt man in der Gleichung auf S. 54: $T = 0$, so wird $W = 23070\,e$, d. h. die Wärmeentwicklung ist ein Maass (proportional) der Affinität bei $T = 0$.

peraturen auf der Erde als relativ nahe dem absoluten Nullpunkt gelegen betrachtet werden können, stimmen diese Voraussagungen in vielen Fällen.

Ein Beispiel aus der Physik, welches die Bedeutung der freien Energie veranschaulicht, erhalten wir bei Betrachtung des Uebergangs von Wasser in Eis. Bei 0° ist der Dampfdruck über Eis und Wasser gleich (4,6 mm), es herrscht also Gleichgewicht, A wird Null. W ist dagegen gleich der Schmelzwärme $18 . 79{,}7 = 1435$ cal. Bei $-10°$C ist $P = 2{,}197$, $p = 1 . 997$ also $A = 49 . 7$ cal, während $W = 18 . 75 = 1350$ cal beträgt.

In ähnlicher Weise kann man die Angaben von Isambert[1]) über den Dampfdruck der Verbindungen $2AgCl + 6NH_3$ (801 mm bei 21°) und $2AgCl + 3NH_3$ (95 mm bei 21° C) umrechnen, da der Druck des gesättigten Ammoniakdampfes bei dieser Temperatur nach Regnaults Angaben sich zu 6589 mm berechnen lässt. Man erhält für die Arbeit, die bei der Bindung des Moleküls gewonnen wird, bei den drei ersten $NH_3$-Molekülen 2470 cal und für jedes der drei letzten Moleküle 1227 cal. Werte von derselben Grössenordnung wie die oben berechneten.

Ueber diese Verbindungen sind in neuerer Zeit Untersuchungen von Horstmann[2]) und Jarry[3]) ausgeführt. Nach den letzten ist der Dampfdruck der beiden Ammoniakverbindungen bei 0° C 262 bezw. 12 mm (der entsprechende Druck von reinem $NH_3$ beträgt 3185 mm), bei 21° C 927 bezw. 53,4 mm (und 6516 mm). Daraus berechnet sich die Arbeit bei 0° zu 1357 bezw. 3032 cal., bei 21° C zu 1147 bezw. 2818 cal. Es ist ganz charakteristisch, dass die Arbeit (Affinität) mit steigender Temperatur sinkt. Bei genügend hoher Temperatur (dem sogenannten Uebergangspunkt) würde die betr. Affinität Null werden, d. h. die Verbindung würde bei höherer Temperatur nicht länger existieren können, und zwar würde zuerst die ammoniakreichere, dann die ammoniakärmere Verbindung ihre Stabilität einbüssen.

Wie wir unten sehen werden, entspricht die Löslichkeit in vielen Beziehungen dem Dampfdruck und man kann die Löslichkeit ebenfalls zu Affinitätsbestimmungen benutzen[4]).

Die chemischen Eigenschaften dieser Körper lassen sich sehr annähernd als Summe der Eigenschaften der beiden Komponenten, z. B. des wasserfreien Salzes und des angelagerten Wassers, darstellen. Sonst ist es ja charakteristisch für chemische Ver-

---

[1]) Vgl. Wurtz, Dictionnaire de chimie Tome 1, p. 1178.
[2]) Horstmann, B. Ber. 9, 749 (1876).
[3]) Jarry, Ann. chim. phys. (7), 17, 327 (1899).
[4]) Vgl. Frowein, Z. f. phys. Ch. 1, 5 (1887).

bindungen, dass die Eigenschaften der Komponenten in den Verbindungen fast verschwinden. Man nimmt daher gerne an, dass in den kristallwasserhaltigen Salzen die Bestandteile der Wassermoleküle nicht umgelagert sind, sondern unverändert, in derselben Weise wie im Wasser, vor seiner Vereinigung mit dem Salze, gelagert sind. Dasselbe gilt für das Salz. Nun kommt dazu die Schwierigkeit, Valenzstellen zu finden, an welche die vielen Wassermoleküle angelagert werden könnten, z. B. beim $Na_2HPO_4$ die zwölf $H_2O$. Man verzichtete daher ganz darauf, solche Verbindungen als durch Valenzen zusammengehalten anzusehen und hat ihnen den Namen: molekulare Verbindungen gegeben. Zu diesen molekularen Verbindungen zählte man auch solche, bei denen sich mittels der gewöhnlichen Valenzzahlen eine einfache Formel nicht zusammensetzen liess. Derartig waren viele Doppelsalze, besonders solche, deren negative Ionen einwertig sind, wie Doppelnitrate, Doppelchloride usw.

Die Untersuchungen von Hittorf über die Wanderung der Ionen zeigten jedoch, dass in vielen Fällen diese sogenannten molekularen Verbindungen bei der Elektrolyse sich aus zwei Ionen zusammengesetzt erweisen, von denen das eine aus Wasserstoff oder dem positivsten Metall der Verbindung, das andere aus dem Rest der Verbindung besteht. So untersuchte er z. B. folgende Körper, die man damals als molekulare Verbindungen schrieb: $KCN + AgCN$, $PtCl_4 + 2NaCl$, $AuCl_3 + KCl$ und zeigte, dass ihre Ionen sind: $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Ag(CN)_2}$, $2\overset{+}{Na}$ und $\overset{--}{PtCl_6}$, $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{AuCl_4}$. In diesen drei Ionen sind also offenbar die negativen Ionen des in die Molekularverbindung eingehenden Alkalisalzes mit den Molekülen der Edelmetallverbindung vereinigt, und folgerichtig kann man annehmen, dass dies auch in den undissozierten Doppelsalzen der Fall ist. (Der Meinung, die damals (1854) herrschte, lief es ganz zuwider, dass ein so milder chemischer Prozess, wie Auflösung in Wasser bei niedriger Temperatur, die Atome der in die Doppelverbindung eingehenden Alkalisalze auseinanderreissen sollte). Zur Erklärung der Zusammensetzung der komplexen Ionen reichte demnach die Valenzlehre nicht aus.

---

## 7 Kapitel: Die Entwicklung der Valenzlehre.

So alt wie die Beobachtung ist, dass zwei verschiedene Stoffe sich verbinden, d. h. unter gleichzeitigem Verlust ihrer auffallendsten physi-

kalischen Eigenschaften zu einem einheitlichen neuen Stoff werden, so alt ist auch die symbolische Darstellung der Verbindung durch Vereinigung zweier Symbole. Die Zeichen der Metalle waren in alter Zeit mit den Planetenzeichen identisch. Allmählich erkannte man, dass durch die Vereinigung zweier Stoffe nicht nur eine, sondern auch häufig zwei oder mehr neue Verbindungen entstehen können. In einigen solchen Fällen wies Proust nach, dass die verschiedenen Verbindungsprodukte sich durch die relativen Mengen unterscheiden, in denen sie die Bestandteile enthalten, und dass jedes von ihnen durch ein ganz bestimmtes Verhältnis der Gewichte der eingehenden Komponenten charakterisiert ist. Eine solche unveränderliche Zusammensetzung erkannte er als das Kennzeichen jeder definierten chemischen Verbindung (Prousts Gesetz der konstanten Proportionen). Dalton erweiterte das Proustsche Gesetz durch die Entdeckung der multiplen Proportionen. Zu ihrer Versinnlichung benutzte er Symbole, die unseren jetzigen chemischen Formeln entsprechen; nur ähnelten seine Elementenzeichen noch den alten alchimistischen Symbolen, während wir die jetzige, bequeme Buchstabenbezeichnung Berzelius verdanken. Berzelius sah in Gay-Lussacs Entdeckung der einfachen Raumverhältnisse, in denen die Gase sich verbinden, einen weiteren Grund für die Formulierung der chemischen Verbindungen nach Dalton. (Vgl. Kap. 2).

Diese, wie wir heute sagen können, durchaus richtige Darstellungsweise chemischer Verbindungen wurde in der nächsten Zeit wieder aufgegeben, da man die reine Empirie unter Vernachlässigung theoretischer Betrachtungsweisen übermässig betonte. An Stelle der Atomgewichte benutzte man die sogenannten Aequivalentgewichte und kehrte so auf Prousts und Richters Standpunkt zurück, ohne die spätere Entwicklung der Lehre von den chemischen Verbindungen zu beachten. Um die Verbindungen zweier Elemente zu bezeichnen, schrieb man einfach ihre Zeichen nebeneinander, und wenn es mehrere nach verschiedenen Verhältnissen gab, so benutzte man verschiedene Zeichen für dasselbe Element. So schrieb man die beiden Verbindungen von Eisen und Chlor, das Chlorür und Chlorid, feCl und FeCl. Merkwürdigerweise finden sich noch heute, besonders in französischen Arbeiten, Reste dieser Darstellungsweise.

Bei der schnellen Entwicklung der organischen Chemie erwies es sich bald als unmöglich, mit dieser Darstellungsweise auszukommen. Um eine Uebersicht über die Tatsachen zu gewinnen, fand man in dem lange unbeachteten oder vergessenen Satze von Avogadro ein sehr nützliches Hilfsmittel. Die Anwendung dieses Satzes führte zu solchen Folgerungen, wie z. B., dass im Wassermolekül ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen

Wasserstoff verbunden ist. Ein Atom Sauerstoff vermag also zwei Atome Wasserstoff zu binden, oder nach der gebräuchlichen Ausdrucksweise: im Wasser ist ein Atom Sauerstoff zwei Atomen Wasserstoff äquivalent. Um dies darzustellen, nahm man an, dass jedes Sauerstoffatom zwei Bindungsstellen oder Valenzen besitzt, Wasserstoff dagegen nur eine. Nun kommen Wasserstoff und Sauerstoff zusammen mit Kohlenstoff in sehr vielen organischen Verbindungen vor; viele davon sind flüchtig und ihr Molekulargewicht kann nach dem Gesetz von Avogadro bestimmt werden. Es gelang Kekulé, alle diese Verbindungen durch Formeln zu symbolisieren, in denen dem Kohlenstoff vier, dem Sauerstoff zwei und dem Wasserstoff eine Valenz erteilt war. Diese Zahlen werden Valenzzahlen genannt und man sagt, die Valenzzahl des Kohlenstoffs sei vier u. s. f. Es gelang ihm weiter, auch die Verbindungen anderer Elemente mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff durch Formeln darzustellen, in die jedes Element mit einer bestimmten Valenzzahl einging, und die nirgends mit Gasdichtebestimmungen in Widerspruch standen. Diese Lehre von der konstanten Valenz, insbesondere der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, erwies sich als ungemein fruchtbar für die Entwicklung der organischen Chemie und wurde deshalb auch auf die anorganische übertragen. Wir wissen jetzt, dass sie unhaltbar ist, aber es ist lehrreich zu sehen, wie lange sie mit Hilfe spezieller Hypothesen, die man leider nicht zu prüfen versuchte, aufrecht erhalten und als Erfahrungstatsache ausgegeben wurde. Das Bestreben, die Formeln der chemischen Verbindungen in das Schema der Kekuléschen Valenzzahlen zu bringen, verleitete zu einer „Formelmalerei“ (Kolbes Ausdruck), die uns jetzt vielfach wie Spielerei anmutet, seinerzeit aber als wichtige theoretische Entwicklung gepriesen wurde.

Eine der ersten Schwierigkeiten war das Verhalten des Kohlenoxydes, dem auf Grund der angenommenen Atomgewichte und nach Avogadros Gesetz die Formel CO zuerteilt werden muss. Wenn C vier, O dagegen nur 2 Valenzen besitzt, so müssen zwei Valenzen von C „ungesättigt“ sein. Man könnte sich dies so vorstellen, dass diese zwei Valenzen einander binden. Wenn man annimmt, dass die Valenzen auf elektrischen Ladungen beruhen, und wenn man Sauerstoff nach Berzelius als negativ geladen ansieht, so hat das Sauerstoffatom zwei negative Elementarladungen, die durch zwei positive, auf dem Kohlenstoffatom befindliche Elementarladungen gebunden sind. Zwei weitere Elementarladungen befinden sich noch auf dem Kohlenstoffatom, die eine positiv, die andere negativ, und neutralisieren einander. Wir haben oben die Helmholtzsche Ansicht erwähnt, dass Verbindungen mit einer

paaren Anzahl von ungesättigten Valenzen gleich viele positive und negative, sich gegenseitig bindende Elementarladungen besitzen.

Da dasselbe Kohlenstoffatom eine positive und eine negative Elementarladung trägt, so müssen sie an verschiedenen Stellen des Atoms lokalisiert und von einander isoliert sein. Nach dieser Betrachtungsweise müssen also die Valenzen an bestimmte Punkte des körperlichen Atoms gebunden sein, und die anderen Atome oder Atomkomplexe, die mittels der Valenzladungen festgehalten werden, müssen in bestimmter Weise zum bindenden Zentralatom orientiert sein. Die Lehre von der Orientierung der Atome im Raume, die Stereochemie, hat sich in vieler Beziehung fruchtbar erwiesen. Ihr Beginn waren van't Hoffs[1]) und Le Bels[2]) Erklärungsversuche der optischen Isomerien. Dabei handelt es sich um zwei gleich zusammengesetzte, in jeder anderen Beziehung gleiche Verbindungen, die sich nur durch die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes unterscheiden.[3]) Sie üben numerisch gleiche, aber entgegengesetzte Drehung aus. Die beiden Körper können sich, wie man annimmt, nur dadurch unterscheiden, dass ein Molekül des einen wie das Spiegelbild eines Moleküls des anderen gebaut ist; die beiden Moleküle verhalten sich wie rechte Hand und linke Hand zu einander. Zur Erklärung stellt man sich vor, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs wie die Spitzen eines regulären Tetraëders zu einander orientiert sind, was ja zugleich die einfachste räumliche Anordnung von vier Punkten ist. Vier verschiedene Atome, A, B, C und D, die an den Ecken eines solchen regulären Tetraëders liegen, können sich zu zwei verschiedenen Konfigurationen ordnen, wie die nebenstehenden Fig. 8 andeuten. (Die punktierten Kanten gehen nach hinten). An der einen Figur ist die Bewegung von B über C nach D von A aus gesehen rechtsläufig ↻, im Sinne

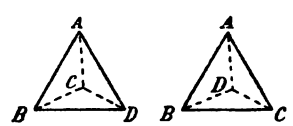



Fig. 8. Modell des asymmetrischen Kohlenstoffs.

der Uhrzeigerbewegung, auf der anderen Figur ist sie linksläufig ↺, ent-

[1]) Van't Hoff, Voorstel tot uitbreiding der skructuur-formules in de Ruimte. Sept. 1874.

Vgl. Van't Hoff, die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894.

[2]) Le Bel, Bull. d. l. Soc. chim. Paris, Nov. 1874.

[3]) Auch die Absorption von zirkular-polarisiertem Licht kann für die beiden Isomeren verschieden sein (Cotton, Ann. chim. phys. (7) 8, 373 (1896).

gegengesetzt dem Sinne der Uhrzeigerbewegung. Es ist leicht zu sehen, dass die beiden Tetraëder kongruent werden, wenn A mit B gleich ist, man braucht dann nur die rechte Figur so zu drehen, dass das ursprüngliche B nach oben kommt. Daraus geht hervor, dass die Isomerie nur dann auftreten kann, wenn an den vier Valenzstellen des Kohlenstoffatoms vier verschiedene Atome oder Atomkomplexe haften. Van't Hoff hat diese Schlussfolgerung an einer grossen Anzahl von Fällen geprüft und immer bestätigt gefunden.

Wenn zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms zwei Valenzen eines anderen Kohlenstoffatoms binden, wie es in den sogenannten Aethylenverbindungen der Fall ist, so entsteht eine Konfiguration der Valenzstellen, wie sie die nebenstehende Fig. 9 andeutet. Die beiden Valenzstellen A und $A^1$ liegen nahe aneinander, ebenso die beiden Valenzstellen B und $B^1$. Die übrigen vier und die an sie gebundenen Atome C, D, E und F können dann als in einer Ebene liegend angenommen werden Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass C gleich E und D gleich F ist. Offenbar können hier zwei Isomere entstehen, indem C entweder mit dem

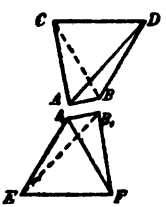



Fig. 9. Modell der Aethylenbindung.

gleichen E benachbart ist, wie in der Figur, oder mit dem ungleichen F, wenn E und F die Plätze tauschen. Das bekannteste Beispiel dieser Art ist die Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure, wobei C und E Wasserstoffatome sind, D und F Karboxylgruppen COOH. Die Maleïnsäure leitet die Elektrizität besser als die Fumarsäure, daraus schliesst man, nach Analogie ähnlicher Fälle, dass in der Maleïnsäure die beiden Karboxylgruppen benachbart liegen (sogenannte Cisform), in der Fumarsäure dagegen durch den grössten möglichen Abstand getrennt. (Transform). Zu demselben Schluss war man schon vorher aus rein chemischen Gründen gekommen. Auf diesem Gebiet haben J. Wislicenus und seine Schüler ein grosses Belegmaterial gesammelt.

Jede Valenzbindung kann gelöst werden; das gilt ganz allgemein, denn es ist die Bedingung jeder chemischen Reaktion. Ein Atom oder

ein Atomkomplex entfernt sich dabei vom Molekül und ein anderes Atom oder ein Atomkomplex tritt an seine Stelle. Wie Williamson zuerst hervorgehoben hat, muss man konsequenterweise zu der Vorstellung kommen, dass die Atome oder Komplexe sich zeitweise von den Molekülen abtrennen, auch wenn sie nicht mit anderen Molekülen reagieren. Betrachten wir nun ein Molekül, in dem die vier verschiedenen Atome A, B, C und D mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Die Atome A und B, die gleiche elektrische Ladung, z. B. positive, besitzen mögen, sind also bisweilen von dem Kohlenstoffatom getrennt. Somit kann es geschehen, dass A und B gleichzeitig vom Kohlenstoffatom getrennt sind und bei ihrer Wiedervereinigung mit dem Kohlenstoffatom können sie Platz wechseln. Dies ist gleichbedeutend mit einer Umwandlung des ursprünglichen Moleküls in sein optisches Isomeres. Da nun zwei optische Isomere einander, abgesehen von ihrer Asymmetrie, vollkommen gleich sind, und auch absolut gleiche Stabilität besitzen, so muss diese Reaktion so lange vor sich gehen bis gleich viel Moleküle der zwei Formen in der Mischung vorhanden sind. Optisch aktive Körper dieser Art müssen sich demnach in Mischungen gleicher Mengen links- und rechtsdrehender Moleküle, also optisch inaktive Mischungen (sie werden razemisch genannt) verwandeln. Dass wir überhaupt optische Isomere kennen, beruht nur darauf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei niederer Temperatur meistens zu gering ist, um bemerkbar zu werden. Bei höherer Temperatur geht dagegen die Reaktion im allgemeinen glatt, so z. B. gehen die optisch aktiven Mandelsäuren bei 180° in die inaktiven über. Im allgemeinen ist es möglich, durch Erhitzen mit oder ohne Chemikalien die inaktiven Modifikationen aus den aktiven darzustellen.

Ganz anders liegen die Sachen bei den Cis- und Transformen. Die Atome, oder Atomkomplexe, befinden sich in verschiedener Lage zu einander, nicht wie bei optischen Isomeren in gleichen. Die beiden isomeren Körper haben daher wesentlich verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, insbesondere auch verschiedene Stabilität. Bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung ist die Fumarsäure stabiler als die Maleïnsäure, diese Säure kann daher durch Zusatz katalytisch wirkender starker Säuren in jene umgewandelt werden, wie Kekulé nachgewiesen hat. Ebenso wirkt Erhitzen auf 200° in 10—30%iger Lösung. Dagegen gelingt es, Fumarsäure durch Destillation in Maleïnsäureanhydrid umzuwandeln, wobei die Tendenz der Maleïnsäure, bei höherer Tempreatur Wasser abzuspalten, wirksam wird. Aus dem Anhydrid kann man Maleïnsäure wiedergewinnen.

Dass diese Umwandlungen irgendwie mit der Anschauung lokali-

sierter Valenzen im Atom im Widerspruch stehen, wie Werner behauptet, kann ich nicht zugeben.

Die stereochemischen Vorstellungen sind später auf noch andere Atome, besonders das Stickstoffatom, mit Erfolg angewandt worden[1]).

Es ist auffallend, dass aus chemischen Prozessen, in die nur optisch inaktive Körper eingehen, niemals optisch aktive Körper entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines rechtsdrehenden Moleküls ist genau ebenso gross wie für die Erzeugung eines linksdrehenden. Anders ist es, wenn der neugebildete Körper eine chemische Bindung mit einem optisch aktiven Körper eingeht. Dann ist offenbar die relative Lage der Atome des linksdrehenden Moleküls zu den Atomen oder Atomgruppen des vorhandenen asymmetrischen Moleküls eine andere, als die Lage der Atome des rechtsdrehenden Moleküls; die eine der beiden Molekülgattungen ist daher bevorzugt. So erklärt sich die berühmte Syntese optisch aktiver Moleküle durch Emil Fischer[2]). Auf ähnliche Weise hat man die Bildung optisch aktiver Moleküle durch chemische Prozesse in der Pflanze aufzufassen, ebenso die selektive Zerlegung einer inaktiven Mischung durch Lebewesen (Schimmelpilze), bei der ein optisch aktiver Rest zurückbleibt.

Kehren wir jetzt zu unseren „ungesättigten", dem Kohlenoxyd CO analogen Verbindungen zurück. Es ist lange bekannt, dass Schwefel mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff $H_2S$, mit Sauerstoff zu den Oxyden $SO_2$ und $SO_3$ zusammentritt. Danach betätigt Schwefel in diesen drei Fällen zwei, vier oder sechs Valenzen. Schwefel kann folglich drei verschiedene Wertigkeiten besitzen, welche sich um zwei oder vier von einander unterscheiden. Diese Tatsache kann offenbar auf dieselbe Weise wie die zwei- und vier-Wertigkeit des Kohlenstoffs aufgefasst werden, indem man annimmt, das Schwefelatom sei wirklich sechs- oder achtwertig, und dass in den Fällen, wo sich weniger Valenzen bestätigen, die überzähligen einander paarweise binden. Aehnliche Verhältnisse wie beim Schwefel finden wir bei einer grossen Anzahl von Elementen, wie jedes Lehrbuch der anorganischen Chemie zeigt.

Man verliess deshalb Kekulés Lehre von der konstanten Wertigkeit der Elementaratome und nahm statt dessen an, die Wertigkeit eines Atoms könne nach graden Zahlen wechseln. So wurden Chlor, Brom und Jod als 1-, 3-, 5- und 7-wertig aufgefasst, Eisen als 2-, 4- und 6-wertig, Gold als 1- und 3-wertig, Zinn und Platin als 2- und 4-wertig usw. Um solche Eisenverbindungen wie $FeCl_3$ in dieses Schema einordnen zu

---

[1]) Wedekind, B. Ber. **39**, 474 (1904).
[2]) Fischer, B. Ber. **27**, 3189 (1894).

können, nahm man an, dass darin 6-wertige Doppelatome $\equiv Fe - Fe \equiv$ enthalten sind, und schrieb die Formel des Eisenchlorids $Cl_3Fe - FeCl_3$.

Die Moleküle der einfachen Körper fasste man als aus zwei Atomen zusammengesetzt auf, nach Analogie der am besten studierten $H_2$, $O_2$ und $N_2$. Bei Phosphor, Arsen und Schwefel ist die Zahl der Atome im Molekül noch grösser. Später fand man, dass Kadmium und Quecksilber in Gasform aus einatomigen Molekülen bestehen. Man legte sich diese Tatsache auf die Weise zurecht, dass man annahm, die beiden Valenzen dieser zweiwertigen Atome binden einander. Diese Erklärung war nicht mehr anwendbar als Victor Meyer[1]) zeigte, dass Jod und Brom bei hoher Temperatur aus einzelnen Atomen bestehn. Dasselbe gilt für die Dämpfe der einwertigen Alkalimetalle. Später führten Gefrierpunksbestimmungen in Quecksilberlösung[2]) zu dem Ergebnis, dass auch unterhalb— 40°C, also bei sehr tiefer Temperatur, fast alle Metalle aus einatomigen Molekülen bestehen. Ihre Atome sind also in diesem Falle nullwertig. V. Meyer[3]) fand mit Hilfe seiner Verdrängungsmethode, dass Moleküle der Formeln $FeCl_3$, $Fe_2Cl_4$ und $FeCl_2$ in gasförmigem Zustand existieren. Nilson und Pettersson[4]) fanden auf demselben Wege, dass die Indiumchloride den Formeln InCl, $InCl_2$ und $InCl_3$ entsprechen, die des Galliums den Formeln $GaCl_2$ und $GaCl_3$ und die des Chroms den Formeln $CrCl_2$, $Cr_2Cl_4$ und $CrCl_3$. Die ganze Valenzlehre verlor dadurch ihre Festigkeit. Man nahm an, in einigen, verhältnismässig wenigen Fällen könne die Wertigkeit beliebige Werte annehmen. Man setzte auch bisweilen eine Maximalzahl der Wertigkeit — 8 — fest, so z. B. Abegg[5]). In jüngster Zeit haben einige Forscher an dem festen Pfeiler der Valenzlehre, der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, gerüttelt, indem sie dreiwertigen Kohlenstoff annehmen, allerdings wie scheint ohne ganz beweiskräftige Gründe.

Noch grössere Schwierigkeiten macht es vielleicht, die Verbindungen mit sogenanntem Kristallwasser, Kristallalkohol, Ammoniak usw. einzuordnen.

In jüngster Zeit sind verschiedene Versuche gemacht worden, über diese Schwierigkeiten Herr zu werden, wobei besonders Werner[6])

---

[1]) V. Meyer, Ber. **13**, 394 (1880).
[2]) Tammann, Z. f. phys. Ch. **3**, 441 (1882).
[3]) V. Meyer, Ber. **17**, 1335 (1884).
[4]) Nilson und Pettersson, C. r. **107**, 500 und 527 (1888).
[5]) Abegg, Z. f. anorganisch. Ch. **39**, 367 (1904).
[6]) Vgl. Werner, Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges. **36**, 1891. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, (Die Wissenschaft, Bd. 8), Braunschweig 1905.

zu nennen ist und auf elektromotorischer Seite Abegg[1]). Alle gehen auf eine Idee von Berzelius zurück, die seinem dualistischen System in gewissem Sinne zu Grunde lag. Berzelius' Schema, in modernen Symbolen ausgedrückt, war folgendes: Unter dem Einfluss elektrischer Ladungen vereinigen sich Kalium und Sauerstoff zu $K_2O$, ebenso vereinigen sich durch elektrische Kräfte Schwefel und Sauerstoff zu $SO_3$. Wenn $K_2O$ mit $SO_3$ zusammengebracht wird, so vereinigen sich diese beiden Moleküle infolge einer positiven Restladung auf $K_2O$ und einer ebensolchen negativen auf $SO_3$. Als Stütze für diese Ansicht führte Berzelius an, das bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat Kali ($K_2O$ nach Berzelius) am negativen und Schwefelsäure ($SO_3$ nach Berzelius) am positiven Pol erscheint. Diese Verbindung $K_2O . SO_3$ kann sich weiter mit einer ähnlichen Verbindung $Al_2O_3 . 3SO_3$ vereinigen, wodurch der gewöhnliche Kalialaun entsteht. Berzelius nahm also an, dass die ursprünglichen Valenzen (elektrische Ladungen) der Elementaratome sich in den sogenannten binären Verbindungen (Oxiden) gegenseitig gebunden hatten, dass aber noch schwächere Restvalenzen (Restladungen) geblieben wären, die die binären Verbindungen zu ternären, Salzen z. B., vereinigten. Zwei Salze können wieder durch Restaffinitäten zu Doppelsalzen verbunden werden. Diese Auffassung war auf die grosse chemische Erfahrung begründet, die Berzelius besass. Dass das angesammelte empirische Material heute auf eine in der Hauptsache identische Anschauung hindrängt, ist ganz interessant zu sehen. Den Berzeliusschen Begriffen von ursprünglichen und residuellen Ladungen (Valenzen) entsprechen die jetzigen Begriffe von Hauptvalenz und Nebenvalenz (Werner), Normalvalenz und Kontravalenz (Abegg).

Die Berzeliussche Anschauung, dass $K_2O$ und $SO_3$ positiv und negativ geladen sind, wurde durch die Kritik Daniells umgestossen. Dieser bewies, dass Kupfersulfat in Kupfer und $SO_4$ zerlegt wird, welch letzteres, am positiven Pol entwickelt, sekundär mit dem Wasser unter Bildung von Schwefelsäure und Sauerstoff reagiert, und dass genau ebenso Kaliumsulfat in Kalium und $SO_4$ zerlegt wird, welche sekundär mit Wasser reagieren und am negativen Pol Kalilauge und Wasserstoff, am positiven Säure und Sauerstoff ergeben. Es kann heute keinem Zweifel mehr unterliegen, dass Daniells Auffassung dem wirklichen Vorgang entspricht. Deshalb nimmt Werner an, dass die Nebenvalenzen nicht mit elektrischen Ladungen verbunden sind. „Hauptvalenzen", sagt er, „vereinigen einfache oder zusammengesetzte Radikale

[1]) Abegg, Christiania Vidensk. Selsk. Skrifter math.-naturv. Kl. No. 12, 1902. Abegg und Bodländer, Z. f. anorg. Ch. 20, 496.

miteinander, die als selbständige Ionen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen ionisierbarer Radikale äquivalent ist." Andere Valenzen sind Nebenvalenzen. Abegg dagegen nimmt an, das seine „Kontravalenzen" durch entgegengesetzte Ladung wie die „Normalvalenzen" charakterisiert sind. Jedes Atom soll in Summa 8 Valenzen besitzen. Es ist nicht zu verstehen, wie durch diese Annahme die Schwierigkeiten der Berzeliusschen Theorie beseitigt werden sollen. Andererseits muss man Abegg darin Recht geben, dass kaum eine so grosse prinzipielle Verschiedenheit der Haupt- und Nebenvalenzen anzunehmen ist, wie darin liegt, dass die einen durch elektrische Kräfte hervorgerufen, die anderen aber von solchen Kräften unabhängig sein sollen. Erstens ist es in vielen Fällen schwer zu sagen ob Haupt- oder Nebenvalenzen wirksam sind, es gibt kein allgemeines Merkmal zu ihrer sicheren Unterscheidung, nur bei den metallischen Elementen, den Salzbildnern und analogen Atomkomplexen, wie Ammonium und Cyan bildet der ionisierte Zustand ein sicheres Unterscheidungsmerkmal. Zweitens stehen auch die Nebenvalenzbindungen unter der Herrschaft der Daltonschen Lehre von den multiplen Proportionen, was auf Kräfte, die analog den elektrischen wirken, hindeutet.

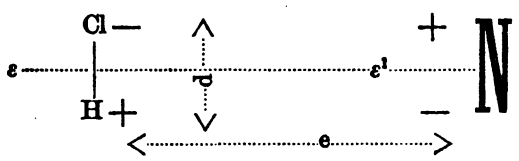
Um aus diesen Schwierigkeiten möglicherweise einen Ausweg zu finden, wollen wir die Bindung zwischen Chlorwasserstoff und Ammoniak betrachten, die nach allgemeiner alter Anschauung von Hauptvalenzen, nach Werner aber von Nebenvalenzen bedingt wird. Die Wärmeentwicklung bei der Bindung beträgt nicht weniger als 41 800 cal, wobei $NH_3$ und HCl in gasförmigem, $NH_4Cl$ in festem Zustande gerechnet ist. Wie erwähnt zerfällt die Verbindung trotz dieser grossen Bildungswärme bei Verdampfung teilweise in ihre beiden Komponenten, was dazu beigetragen hat, sie als molekular zu betrachten. Bei der elektrolytischen Dissoziation in wässriger Lösung zerlegt sich $NH_4Cl$ in $NH_4$ mit einer positiven, und Cl mit einer negativen Ladung. Was zunächst die Konstitution des Ions $NH_4$ betrifft, so sind zwei Ansichten aufgestellt worden, erstens die bisher herrschende, wonach N mit vier negativen Valenzen die vier positiven H-Atome bindet und eine weitere positive Ladung besitzt, durch deren Vermittlung es das negativ geladene Chlorion anlagern kann; zweitens die von Werner und Abegg vertretene, wonach das neutrale $NH_3$ mit einer Neben- oder Kontravalenz H bindet, das positiv geladen ist und ein negatives Chlorion anzulagern vermag. Nach Werner sollen sich bei den Nebenvalenzen keine elektrischen Ladungen betätigen, nach Abegg soll das durch Kontravalenz gebundene H eine negative Ladung, die entsprechende Bindungsstelle des N eine positive Ladung besitzen. In beiden Fällen müsste das vierte H anders gebunden

sein als die drei Wasserstoffe im Ammoniak, und man müsste erwarten, bei Substitutionen des Wasserstoffs in $NH_4Cl$ durch ein einwertiges Radikal R — $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$ u. a. m. — zwei isomere Substitutionsprodukte zu erhalten, die den Formeln $NH_2R$-HCl und $NH_3$-RCl entsprächen. Da solche Isomerien nicht bekannt sind, müssen wir schliessen, dass die vier H-Atome im Ion $NH_4$ in gleicher Weise an N gebunden sind. Werner will seine Formel durch folgendes Argument stützen: HCl ist stark dissoziert, $H_2O$ dagegen äusserst wenig, diese Eigenschaften bleiben erhalten, wenn man Ammoniak addiert und Chlorammonium $NH_3HCl$ bezw. Ammoniumhydroxyd $NH_3$—$H_2O$ entstehen. Dabei berücksichtigt er nicht, dass die Dissoziations-Konstante des Ammoniaks ($23 . 10^{-6}$) diejenige des Wassers bei 25° um etwa das $10^{11}$fache übertrifft. Die Unzulänglichkeit der Werner schen Betrachtungsweise erhellt auch daraus, dass der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, sehr stark durch die Addition des $NH_3$ steigt, wenn man sie statt Salzsäure zur Neutralisation benutzt. Eine Base wie Tetramethylammoniumhydroxyd $(CH_3)_4NOH$ gehört sogar zu den stärksten Basen und ihr Dissoziationsgrad ist ähnlich dem der Salze, obwohl sie nach Werner als Additionsprodukt des Trimethylamins ($K = 74 . 10^{-6}$) zu Methylalkohol, der wahrscheinlich weniger als Wasser dissoziert ist, angesehen werden muss. (Im Vorbeigehen möge bemerkt werden, dass ein ähnlicher Schluss von Werner, wonach Tetrahydroxylaminplatinhydrat eine andere Konstitution besitzen soll als das entsprechende Chlorid $(HOH_2N)\ PtCl_2$, weil das eine sehr wenig, viel weniger als ein Alkalihydroxyd, das andere sehr stark elektrolytisch dissoziert ist — dass ein solcher Schluss wohl wenig begründet ist. Man könnte in analoger Weise von jeder schwachen Säure, z. B. von Essigsäure, schliessen, dass sie wesentlich anders konstitutiert ist als ihre Salze, d. h. dass die Lagerungsweise der Atome verschieden ist).

Wir können also nichts anderes annehmen, als dass im Ammonium-Ion, wie es in wässriger Lösung vorhanden ist, vier gleichgestellte positive Wasserstoffatome mit vier negativ geladenen Valenzstellen des Stickstoffs verbunden sind, der ausserdem eine positive Ionenladung trägt. Nun deutet vieles darauf hin, dass die Valenzen schon vor der Verbindung existieren. So z. B. habe ich gefunden, dass die nicht dissoziierten Natriumhydrat-Moleküle in der Bunsenflamme gleich stark Licht ausstrahlen wie die in Natrium und Hydroxyl gespaltenen. Man nimmt an, dass das Leuchten von den Schwingungen der Ladungen herrührt, das Natrium ist folglich auch in dem glühenden Natriumhydroxyd elektrisch geladen. Entfernen wir also aus dem Ammoniumion ein positiv geladenes Wasserstoffatom, so entsteht wahrscheinlich elektrisch neutrales

Ammoniak mit einer negativen und einer positiven Elementarladung, die an verschiedene Stellen des Stickstoffatoms gebunden sind.

Nähern wir diesem Ammoniak-Molekül aus unendlicher Entfernung ein Chlorwasserstoff-Molekül, das nach der geltenden Anschauung eine positive Ladung auf dem H-Atom und eine negative auf dem Cl-Atom trägt, so werden sich diese Ladungen und die damit verbundenen Atome richten, in der Weise, dass das Cl sich der positiven Ladung, das H dagegen sich der negativ geladenen Valenzstelle nähert. Die Stärke dieser Bindung kann von derselben Grössenordnung werden, wie diejenige zwischen einer positiven und einer negativen Valenzstelle, die der „Hauptvalenz"-Bindung entsprechen. Nehmen wir an, die zwei Ladungen liegen im $NH_3$ und im HCl je gleich weit voneinander entfernt, und die Annäherung erfolge so, dass die mittlere Ebene $\varepsilon$ zwischen den zwei Ladungen auf H und Cl und die Symmetrie-Ebene $\varepsilon^1$, die in der Mitte zwischen den beiden $NH_3$-Ladungen liegt, zusammenfallen. Wir erhalten dann folgende Werte für die potentielle Energie P, wenn wir als Einheit die potentielle Energie zweier Elementarladungen in derselben Entfernung annehmen. Wir bezeichnen dabei den Abstand der beiden Ladungen auf H und Cl, welche gleich dem Abstand der Ladungen auf $NH_3$ gesetzt ist, mit d, und die Entfernung der Doppelladungen von einander mit e.




| e/d | P |
|---|---|
| 10 | 0,010 |
| 5 | 0,038 |
| 3 | 0,103 |
| 2 | 0,211 |
| 1 | 0,586 |
| 0,5 | 1,106 |
| 0,3 | 1,425 |
| 0,2 | 1,612 |
| 0,1 | 1,801 |
| 0,05 | 1,900 |

Fig. 10.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Bindung, die zweckmässig als Doppelbindung bezeichnet werden mag, viel schwächer als die einfache Bindung, solange die Entfernung e der beiden Moleküle (eigentlich ihre Ladungen) grösser ist als der Abstand d der beiden Ladungen im Molekül. Wenn e gegen Null konvergiert, so nähert sich die zur Lösung der Doppelbindungen nötige Energie dem doppelten

Werte für die einfache Bindung. Wenn $\frac{e}{d} = 0{,}514$ wird, so werden die beiden Energien gleich.

Nun ist es wohl natürlich anzunehmen, dass die Moleküle nicht näher aneinander kommen, als die Distanz zweier Valenzstellen im selben Atom beträgt. Es ist daher begreiflich, dass im allgemeinen die Doppelbindung bedeutend schwächer als die einfache Bindung ist. Die Doppelbindung kann offenbar durch äussere elektrische Kräfte nicht zerrissen werden, denn bei der Trennung verschiebt sich gleichzeitig gleichviel positive wie negative Elektrizität. Ein Potentialgefälle kann also keine Arbeit veranlassen, woraus folgt, dass die elektrische Triebkraft gleich Null ist.

Bei diesen elektrischen Doppelbindungen tritt die Eigentümlichkeit hervor, das die Bindungen innerhalb der einzelnen Moleküle vollkommen unberührt bleiben, wenn sich das eine, z. B. HCl, an das andere , z. B. $NH_3$ anschliesst. (Sekundär können Umwandlungen, z. B. Ionenabspaltungen, eintreten). Man kann deshalb sagen, dass bei dieser, der molekularen entsprechenden Bindung, die verbundenen Körper unverändert bleiben, wie Salz und Wasser in den kristallwasserhaltigen Salzen. Wird die eine Ladung abgespalten, wie bei $NH_4Cl$, so wird natürlich die Doppelbindung gelöst und zwischen dem einen Teilmolekül (hier H) und dem zweiten unveränderten Molekül (hier $NH_3$) kommt ein näherer Zusammenschluss zustande. Wenn dagegen keine nachträglichen Reaktionen eintreten, so bleiben alle hauptsächlichen Eigenschaften der durch Doppelbindung vereinigten Moleküle erhalten und man kann sie in der Verbindung als fortbestehend ansehen. Dadurch unterscheidet sich die Doppelbindung von der einfachen, z. B. der Bindung eines K-Atoms an ein J-Atom.

Es gibt nur ziemlich wenige Moleküle oder Atome, denen diese Fähigkeit eigen ist, durch Doppelbindung mit anderen ähnlichen Molekülen oder Atomen zusammenzutreten. In erster Reihe steht das Wasser, daher muss man dem Sauerstoff ausser den zwei negativen Valenzen noch eine Doppelvalenz mit einer positiven und einer negativen Ladung zuschreiben. In jüngster Zeit haben sich ja ohnedies viele Forscher, z. B. Baeyer und Villiger[1]) veranlasst gesehen, Vierwertigkeit beim Sauerstoff anzunehmen. Wie das Wasser verhalten sich seine Substitutionsprodukte; als solche kann man die Alkohole, die Aether, die Ester, die Sauerstoffsäuren und ihre Salze, die Zuckerarten usw. betrachten. Wo sich viele Wassermoleküle anlagern, z. B. in den kristall-

[1]) Baeyer und Villiger, B. Ber. 34, 2679, 3612 (1901). 35, 1201 (1902).

wasserhaltigen Salzen, kann man sich vorstellen, dass eine ganze Kette von Sauerstoffatomen (in Wasser) einander mit den zwei überzähligen, abwechselnd positiven und negativen Valenzen binden, und am Ende eine Doppelvalenz übrig bleibt, die das Salz bildet[1]). Solche Bindungen hat man im Wasserdampf von grösserer Dichte und vermutlich in flüssigem Wasser anzunehmen, um eine Vorstellung von der Existenzfähigkeit doppelter und dreifacher Moleküle $(H_2O)_2$ und $(H_2O)_3$, zu erhalten. Ebensolche Doppelbindungen fügen die Moleküle der Alkohole und der organischen Säuren, in Dampfform oder in anderen Lösungsmitteln als Wasser gelöst, zu Doppelmolekülen oder noch höheren Komplexen zusammen. Für Schwefel und Selen wird man in einigen Verbindungen ebenfalls Doppelvalenzen gleich denen des Sauerstoffs annehmen müssen.

Weiter weist der Stickstoff im Ammoniak und allen seinen Substitutionsprodukten einschliesslich Harnstoff typische Doppelvalenz in wirksamster Form auf. Salze mit „Kristallammoniak" spalten Ammoniak als Dampf ungefähr nach denselben Regeln ab wie kristallwasserhaltige Salze das Wasser. Dem Ammoniak ähnlich verhalten sich in vielen Fällen die entsprechenden Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts. Weiter bilden bekanntlich die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide und Sulfocyanide molekulare Verbindungen in grosser Anzahl. Schon um die Sauerstoffverbindungen der Haloide erklären zu können, hat man ihnen Siebenwertigkeit gegeben. Im allgemeinen bemerkt man, das die Doppelvalenzen der Salzbildner dazu neigen, sich an Doppelvalenzen gleicher Atome zu binden. Vielleicht hängt das damit zusammen, dass bei genau gleichem Abstand der Ladungen in den beiden Molekülen eine enge Verbindung leichter stattfinden kann.

Offenbar machen diese Doppelvalenzen die Beobachtung verständlich, dass sich die Wertigkeit so häufig nach ganzen Zahlen ändert. Alle Schwierigkeiten, die der bisherigen Darstellungsweise der Valenzlehre anhaften, lassen sich aber mit Hilfe der vorgeschlagenen Anschauung nicht beheben. So z. B. scheint die natürliche Annahme nicht durchführbar zu sein, dass eine gegebene Valenzstelle immer dieselbe Ladung besitzt und nicht bald positive, bald negative. Bezüglich der Moleküle $H_2$, $N_2$ und $O_2$ kann man z. B. kaum eine andere Annahme machen, als dass das eine Atom positiv, das andere negativ geladen ist.

Die wechselnde Valenz stellt man sich nach der Elektronentheorie so vor, dass ein ein-, zwei- oder dreiwertiges negatives Ion aus einer Verbindung des betreffenden Atoms oder Atomkomplexes mit ein, zwei oder

[1]) Um diese Annahme zu vermeiden, kann man vielleicht annehmen, dass die Ladungen der Hauptvalenzen eines Salzmoleküls die entsprechenden Ladungen des Wassers anziehen.

drei Elektronen besteht, die alle negativ sind. Ein positives Ion entsteht aus dem betreffenden Ion oder Komplex durch Abspaltung der nötigen Zahl von Elektronen. (Vgl. Kap. 8). Diese Auffassung ist bisher rein formell geblieben und hat zu keinen neuen Folgerungen geführt.

Die Valenzlehre fand ihre Bestätigung durch die Regelmässigkeiten, die in dem Mendelejeffschen System zu Tage treten (Vgl. Kap. 8). Die Körper in der ersten Vertikalreihe haben keine Valenz, diejenigen in der zweiten sind einwertig, in der dritten zweiwertig usw. Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass Kohlenstoff vier Hauptvalenzen besitzt, obgleich die elektrolytische Probe, die nach Werners Definition den Anschlag gibt,wohl niemals wird angestellt werden können, denn die Kohlenstoff-Verbindungen leiten die Elektrizität zu wenig. In derselben Weise wird auch bei anderen Elementen, die nicht als Ionen bekannt sind, die Anzahl der (Haupt-) Valenzen bestimmt.

Wenn man den Elementen eine sehr grosse Zahl Valenzen erteilen wollte, könnte man offenbar alle möglichen Atomkombinationen mit Valenzen erklären. Aber dadurch würde die Uebersichtlichkeit und damit der Nutzen der Valenzlehre vollkommen verloren gehen. Es ist daher erklärlich, dass man die Zahl der Valenzen nach Möglichkeit zu beschränken sucht. So hat man dem Wasserstoff immer die Valenzzahl 1 erteilt, weil es möglich ist, mit dieser Zahl auszukommen. Gegen dieses Fundament der Valenzlehre verstösst Werner, indem er annimmt, dass im Ammoniumion ein Wasserstoffatom gleichzeitig mit einer Nebenvalenz an $NH_3$ gebunden ist und eine Hauptvalenz frei hat, mit der es ein negatives Ion binden kann. Auch Abegg nimmt — nicht weniger als sieben! — Kontravalenzen beim Wasserstoff an. Jedes Element hat nach ihm 8 Valenzen. Aehnlich schränkt auch Werner die Zahl der Nebenvalenzen ein, indem er eine maximale Koordinationszahl 6 annimmt. Diese Zahl findet sich beispielsweise in den Ionen $(CN)_6Fe$ des Salzes $K_4(CN)_6Fe$, $(H_3N)_6Pt$, $(H_3N)_5ClPt$, $(H_3N)_4Cl_2Pt$, $(H_3N)_3Cl_3Pt$, $H_3NCl_5Pt$, und $Cl_6Pt$ der Salze $(NH_3)_6PtCl_4$, $(NH_3)_5ClPtCl_3$, $(NH_3)_4Cl_2PtCl_2$, $(NH_3)_3Cl_3PtCl$, $KNH_3Cl_5Pt$ und $K_2PtCl_6$. In den Ionen können an das Metallatom nicht mehr als sechs Atome oder Atomgruppen gebunden sein. Werner bringt höchst interessante Anwendungen dieser Lehre im Gebiete der ammoniakalischen Metallverbindungen und analogen Körper. Er weist auch darauf hin, dass sehr viele Salze sechs Moleküle Kristallwasser haben und spricht die Ansicht aus, dass dies mit der Koordinationszahl sechs zusammenhängt. Seine Versuche, die Existenz vieler wasserreicherer Salze, wie $ZnSO_4+7H_2O$, $MgPtCl_6+12H_2O$ und ihrer Analogen, damit in Uebereinstimmung zu bringen, können nicht als endgiltig bezeichnet werden. Jedenfalls hat er mit grossem Nach-

druck auf die Tatsache hingewiesen, dass die Zahl sechs eine grosse Rolle bei den Gruppierungen der anorganischen Chemie spielt. — Die verschiedene Dissoziationsspannung der verschiedenen $H_2O$-Moleküle in wasserhaltigen Salzen wie z. B. $CuSO_4+5H_2O$, ist aus Werners Schema nicht verständlich.

---

## 8. Kapitel: Zusammensetzung des Atoms. Elektronen.

Das Studium der elektrischen Entladung hat zu der Ansicht geführt, dass diese Entladungen mit Hilfe kleiner Partikel, Elektronen genannt, zustande kommen, die nicht grösser als der tausendste oder zweitausendste Teil eines Wasserstoffatoms sind, aber eine gleichgrosse Ladung von entgegengesetztem Zeichen wie das Wasserstoffatom tragen. Es ist begreiflich, dass man versucht hat, den Bau der Materie mit Hilfe dieser Elektronen zu erklären. Die Hypothese von Prout hat so eine Auferstehung erlebt, insofern verändert, als an Stelle der Wasserstoffatome die 1000 — 2000 mal kleineren Elektronen als letzte Bestandteile angenommen werden.

Diese Ansicht hat durch Lenards[1]) Untersuchungen über die Absorption der sogenannten Kathodenstrahlen in verschiedenen Stoffen einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit erreicht. Die Kathoden-

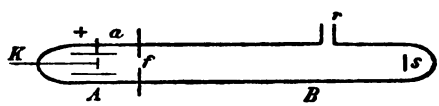



Fig. 11. Kathodenstrahlenröhre nach Lenard.

strahlen sind nichts anderes, als Elektronen, begabt mit einer grossen Geschwindigkeit der Bewegung, die sich bisweilen der Fortpflanzungs-Geschwindigkeit der Lichtwellen ($3 . 10^{10}$ cm p. Sek.) nähert. Lenard stellte seine Versuche mit einer hoch evakuierten Röhre A an (s. Fig. 11), in der er Kathodenstrahlen erzeugte, indem er einen elektrischen Strom zwischen der zilindrischen Anode a und der ebenen Kathode K übergehen liess. Die Kathodenstrahlen wurden senkrecht zu der ebenen Endfläche von K ausgesandt und durchdrangen ein kleines „Fenster" f aus dünnem

---

[1]) Lenard, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), **56**, 255 (1895). (4), **12**, 714 (1903). Vgl. auch Becker, Ann. d. Phys. (4), **17**, 8 (1905)

Aluminiumblech, so dass sie in der Axe der Röhre B weitergingen. Diese Röhre konnte durch den Ansatz r mit verschiedenen Gasen unter verschiedenem Druck gefüllt werden. Die Stärke der Kathodenstrahlen wurde mit Hilfe ihrer Eigenschaft gemessen, auf einem präparierten Schirm s einen Fleck phosphoreszierenden Lichtes zu erzeugen. Dieser Schirm konnte auf verschiedenen Abstand von f eingestellt werden. Nicht nur die Absorption, die die Kathodenstrahlen in Gasen erfahren, sondern auch die durch dünne Platten fester Stoffe, wie Glas, Glimmer und Metalle, die nahe an f gebracht werden, konnte auf diese Weise gemessen werden. Die grosse Entdeckung Lenards bestand in dem Nachweis dass Kathodenstrahlen von grosser Geschwindigkeit — etwa $10^{10}$ cm p. Sek. — von derselben Menge Materie gleich stark absorbiert werden, gleichgiltig ob diese Materie aus Atomen von Gasen, wie Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Atomen von Metallen oder Glas in fester Form besteht. Diese Tatsache ist leicht zu verstehen, wenn wir annehmen, dass die Materie aus Elektronen zusammengesetzt ist und dass dieselbe Masse (Gewicht) von Materie immer aus der gleichen Anzahl Elektronen besteht, die in den verschiedenen Stoffen in verschiedener Weise angeordnet sind. Wenn die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abnimmt, wird der Einfluss der Art des Materials merklich. Das beruht wahrscheinlich auf der Stellung der elektrischen Ladungen auf den Atomen, die eine merkliche Ablenkung der elektrisch geladenen Kathodenstrahlen hervorzubringen imstande sind, soweit deren Geschwindigkeit nicht ausserordentlich gross ist.

Lenard berechnete den Betrag der Absorption auf folgende Weise: Wenn eine Strahlung von der Intensität $I_0$ auf eine absorbierende Schicht von d cm Dicke und dem Absorptionskoeffizienten a auftrifft, so ist ihre Intensität I, mit der sie auf der anderen Seite der Schicht austritt

$$I = I_0 \, e^{-ad}$$

und der Absorptionskoeffizient a ergibt sich aus der Messung von J und $J_0$

$$a = (\text{lognat} \, \frac{I_0}{I}) \, \frac{1}{d}$$

Nach dieser Formel berechnete Lenard folgende Absorptionskoeffizienten a für Kathodenstrahlen von $10^{10}$ cm/sec. Geschwindigkeit (= $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit) in Medien von der Dichte $\delta$.

| | | | | a | δ | $\frac{a}{\delta}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoffgas | 3,3 | mm | Druck | 0,00149 | 0,000000368 | 4040 |
| Luft | 0,78 | „ | „ | 0,00416 | 0,00000125 | 3330 |
| Wasserstoff | 760 | „ | „ | 0,476 | 0,0000849 | 5610 |
| Luft | 760 | „ | „ | 3,42 | 0,00123 | 2780 |
| Schweflige Säure | 760 | „ | „ | 8,51 | 0,00271 | 3110 |

| | | | | $a$ | $\delta$ | $\frac{a}{\delta}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kollodiumblatt, | Gewicht/cm² | = 1,64 | mg | 3310 | 1,10 | 3010 |
| Papier | „ „ | = 2,05 | „ | 2690 | 1,30 | 2070 |
| Glas | „ „ | = 1,75 | „ | 7810 | 2,47 | 3100 |
| Glimmer | „ „ | = 3,16 | „ | 7250 | 2,80 | 2590 |
| Aluminium, Dicke | 0,003 bis | 0,03 | mm | 7150 | 2,70 | 2650 |
| Messing, „ | 0,0003 „ | 0,0028 | „ | 23800 | 8,90 | 2670 |
| Silber, „ | 0,00018 „ | 0,0021 | „ | 32200 | 10,5 | 3070 |
| Gold, „ | 0,00065 „ | 0,00196 | „ | 55600 | 19,3 | 2860 |

Der Durchschnittswert von $\frac{a}{\delta}$ ist 3200, von dem nur Wasserstoff eine ziemlich starke Abweichung aufweist. Diese Ausnahme kann daher rühren, dass die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen noch nicht gross genug war. Der Absorptionskoeffizient ändert sich stark mit der Geschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt, in die Lenard die Messungen von R. J. Strutt[1]) mit aufgenommen hat. Dieselben beziehen sich auf die β-Strahlen des Radiums, die mit Kathodenstrahlen von sehr grosser Geschwindigkeit, nahezu Lichtgeschwindigkeit, identisch sind.

Absorptionskoeffizient von Kathodenstrahlen in Gasen bei 1 mm Druck:

| Geschwindigkeit der Kathoden-Strahlen | Wasserstoff | Atm. Luft | Argon | Kohlensäure |
|---|---|---|---|---|
| 1,1 . $10^8$ cm/sec | 44 | 30 | 28 | 34 |
| 2,5 „ „ | 14,6 | 27 | 26 | 32 |
| 4,3 „ „ | 6 | 21 | 20 | 28 |
| 15 „ „ | 1,2 | 3,9 | 4,2 | 7 |
| 30 „ „ | 0,19 | 0,85 | 1,3 | 2 |
| 100 „ „ | 0,00062 | 0,0050 | — | 0,0067 |
| 300 „ „ | 0,0000006 | 0,000009 | 0,00001 | 0,00001 |

Der Wasserstoff, der bei grossen Geschwindigkeiten die seiner geringen Dichte entsprechende geringste Absorption auf Kathodenstrahlen ausübt, zeigt bei niedrigen Geschwindigkeiten das entgegengesetzte Verhalten.

Die Tatsache, dass ein Kathodenstrahl Metallblätter bis zu 0,03 mm Dicke zu durchdringen vermag, zeigt, dass die Elektronen durch Tausende von Molekülen hindurchgehen können. Zwischen den Elektronen, die das Metallmolekül aufbauen, müssen daher grosse Zwischenräume frei sein.

Nun ist laut Definition der Absorptionskoeffizient das Maass für

---

[1]) Strutt, Nature 61, 539 (1900).

die Summe der Querschnitte aller entgegenstehenden Teilchen in 1 $cm^3$. Die schnelle Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Geschwindigkeit der Elektronen deutet Lenard als Folge der Ablenkung, die die Bahn der Elektronen durch die elektrischen Ladungen der Teilchen erfährt. Der wahre Querschnitt der Elektronen muss gleich dem niedrigsten Grenzwert sein, dem der Absorptionskoeffizient zustrebt, wenn sich die Geschwindigkeit der auftreffenden Kathodenstrahlen der Lichtgeschwindigkeit nähert. (Eine grössere Geschwindigkeit ist theoretisch unmöglich.) Daher muss der Querschnitt der sämtlichen Elektronen in 1 $cm^3$ Wasserstoff von 1 mm Druck kleiner als 0,000 000 6 $cm^2$ sein. Nach der kinetischen Gastheorie ist der Querschnitt der Wasserstoff-Moleküle unter denselben Bedingungen 13 $cm^2$. Gesetzt nun, dass N die Anzahl Wasserstoff-Moleküle in 1 $cm^3$ Gas von 1 mm Druck sei, so ist die Summe ihrer Querschnitte $Q = N\pi R^2$, wo R der Radius des Wasserstoffmoleküls ist. Wenn ferner jedes Wasserstoffmolekül 2000 Elektronen vom Radius r enthält, so muss die Summe von deren Querschnitten sein $q = 2000\,N\pi r^2$. Nun ist das Verhältnis q : Q annähernd gleich 0,000 000 6 : 13, und gleich dem Verhältnis 2000 $r^2 : R^2$. Nach der kinetischen Gastheorie ist R etwa $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm. Folglich haben wir:

$$2000\,r^2 : (0{,}2 \cdot 10^{-7})^2 = 6 \cdot 10^{-7} : 13,$$

woraus wir erhalten $r = 0{,}961 \cdot 10^{-13}$ cm, oder etwa $10^{-13}$ cm. Das Volumen der Elektronen im Wasserstoff-Molekül ist nur ein kleiner Bruchteil des ganzen Molekülvolumens, nämlich $\frac{2000 \cdot (10^{-13})^3}{(0{,}2 \cdot 10^{-7})^3} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$, weniger als ein Billionstel. Wasserstoffgas vom Druck 1 mm hat die Dichte 0,000 000 11, 200 Millionen mal kondensiert würde es eine Substanz von der annähernden Dichte des Platins geben. Das Volumen der Elektronen in dieser Substanz wäre nur etwa 20 $cm^3$ in einem Würfel von 1 m Kante (1 Million $cm^3$). Die Moleküle des Platins füllen etwa 0,4 des Raumes aus.

Wir haben oben angenommen, dass der molekulare Abstand etwa $10^{-8}$ cm beträgt. Diese Grösse kann ebenfalls elektrisch bestimmt werden. Wenn wir angesäuertes Wasser mit einer niedrigen elektromotorischen Kraft zersetzen, so erhalten wir einen rasch abfallenden Strom, einen sogenannten Ladungsstrom. Die eine Elektrode, und zwar die negative, mag ein Platinblech sein, die andere eine sogenannte unpolarisierbare Elektrode. Dann schafft der Strom Wasserstoff-Ionen an die Platinelektrode, aber diese Ionen werden nicht entladen, sondern sammeln sich in einer bestimmten Entfernung von der Kathode an. Dieses System kann als eine Leydner Flasche betrachtet werden. Die Kapazität dieser Leydner Flasche ist definiert als der Quotient aus der Elektrizitätsmenge,

die durch die Zelle gegangen ist, und der angelegten elektromotorischen Kraft.

Nun kann die Kapazität einer Leydner Flasche aus ihrer Oberfläche und dem Abstand ihrer geladenen Belegungen berechnet werden. In diesem Falle sind die Belegungen die Platinkathode und die Wasserstoff-Schicht. Je näher sie einander liegen, desto grösser ist die Kapazität. Helmholtz[1]) bestimmte auf diese Weise den Abstand zwischen der Kathode und der Wasserstoffschicht und fand $10^{-8}$ cm. Andere Bestimmungen, die später gemacht worden sind, haben damit übereinstimmende Werte ergeben. Wir haben diesen Wert in den oben ausgeführten Rechnungen angenommen.

J. J. Thomson, der hervorragende Arbeiten über die Natur der Kathodenstrahlen geliefert hat, ist damit beschäftigt, eine Hypothese über die Zusammensetzung der Atome auszuarbeiten[2]). Er denkt sich das elektrisch neutrale Atom aus einer grossen Zahl von Elektronen zusammengesetzt, die dem Gewicht des Atoms proportional ist. Da die Elektronen eine grosse Ladung negativer Elektrizität mit sich führen, das Atom aber elektrisch neutral ist, so muss man ferner annehmen, dass genau die gleiche Menge positiver Elektrizität im Atom enthalten ist. Diese Menge nimmt J. J. Thomson gleichmässig innerhalb einer kugeligen Schale verteilt an, die man als die begrenzende Oberfläche des Atoms betrachten kann. Von den Elektronen wird angenommen, dass sie sich in Kreisen um den Mittelpunkt des Atoms bewegen, und infolgedessen von einer gewissen Zentrifugalkraft nach aussen getrieben werden. Weiterhin sind sie der gegenseitigen Abstossung ihrer negativen Ladungen und der Anziehung der gesamten positiven Ladung unterworfen. Thomson hat das Problem für den besonderen Fall gelöst, dass die Elektronen in Kreisen um den Mittelpunkt des Atoms angeordnet sind. Er rechnet aus, dass die höchste Zahl von Elektronen, die sich auf einem einzelnen Kreise um den Mittelpunkt bewegen können, fünf ist. Wenn sich sechs Elektronen auf dem Kreise bewegen, so ist ihre Bewegung unstabil, welches auch ihre Geschwindigkeit sein mag, und die Elektronen ordnen sich daher in der Weise an, dass eins in den Mittelpunkt geht und die übrigen fünf sich im Kreise weiter bewegen. Wenn die Anzahl der Elektronen gross ist, muss man sie auf viele Kreise verteilt denken, so z. B. wenn ihre Zahl 60 ist, bewegen sie sich in fünf verschiedenen Kreisen, 20 im äussersten Kreis, 16 im nächsten, 13 im dritten, 8 im vierten und 3 im innersten Kreis.

---

[1]) Helmholtz, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 7, 337 (1879). Wiss. Abhandlungen Bd. I, 855.

[2]) Thomson, Phil. Mag. (6), 7, 237 (1904).

Die Stabilität des äussersten Ringes nimmt mit der Anzahl der von ihm umschlossenen Elektronen zu. Wenn der äusserste Ring nicht sehr stabil ist, kann er schon unter dem Einfluss ziemlich schwacher äusserer Kräfte eins seiner Elektronen verlieren, und dann haben wir ein positiv mit atomistischer Einheitsladung geladenes Atom. Das bedeutet ein einwertiges positives Ion, wie das Wasserstoffion. Ebenso können wir uns die Entstehung zweiwertiger Ionen vorstellen, z. B. des Kalzium- und Zinkions, von dreiwertigen wie des Aluminiumions usw.

Auf diese Weise bekommen wir ein gutes Bild der wechselnden Wertigkeit der Atome, sodass wir uns z. B. das Indiumatom leicht als ein-, zwei- oder dreiwertig vorstellen können. Aber es ist schwer zu verstehen, warum das dreiwertige Indiumatom das beständigste von den dreien sein sollte, wie der Versuch zeigt, und ferner, warum die Valenz in den meisten Fällen um gerade und nicht um ungerade Zahlen springt.

Wenn die Stabilität des äusseren Ringes sehr gross wird, indem er eine verhältnismässig grosse Anzahl Elektronen umschliesst, kann es möglich werden, dass sich ein oder mehrere Elektronen an die Oberfläche des Atoms anlegen, ohne in den Ring einzubrechen; in diesem Falle trägt das Atom eine Ladung negativer Elektrizität und verhält sich wie ein negatives Ion. Je nach der Anzahl negativer Elektronen an seiner Aussenfläche wird es ein-, zwei-, dreiwertig usw. sein.

Das Gewicht der Ionen wird sich von dem der entsprechenden Atome nicht merklich unterscheiden können, denn wenn das Gewicht eines Elektrons nur den zweitausendsten Teil des Gewichtes eines Wasserstoffatoms beträgt, so würde selbst das Wasserstoffatom durch Verlust eines Elektrons nur um ein Zweitausendstel an Gewicht verlieren. Alle anderen Atome haben ein grösseres Gewicht als das Wasserstoffatom, der Verlust eines Elektrons würde sich also noch weniger bemerkbar machen.

Die Masseneinheit, die durch das Elektron dargestellt wird, ist viel zu klein, verglichen mit der Masse der Atome, als dass Atomgewichtsbestimmungen irgendwie eine Entscheidung bringen könnten, ob Lenards Modifikation der Prouts chen Hypothese wahr ist oder nicht. Denn die Grenze der höchsten bei Atomgewichtsbestimmungen erreichbaren Genauigkeit ist weit entfernt von einem Zweitausendstel der jetzigen Einheit, die dem Atomgewicht des Wasserstoffs annähernd entspricht.

Es scheint ziemlich schwierig, nach Thomsons Ableitungen zu erklären, wie ein Atom sich bisweilen als negatives, in anderen Fällen als positives Ion zeigen kann, was Berzelius vom Stickstoff und Faraday vom Schwefel annahm. Es ist auch schwierig, die Ideen von Thomson so auszubilden, dass sie eine gute Darstellung eines solchen Verhaltens geben, wie es Stickstoff im Salmiak $NH_4Cl$ aufweist, wo das

Stickstoffatom vier positive Atome (4H) und ein negatives Ion (Cl) zu binden scheint.

In einer Verbindung wie HCl besteht das Molekül aus einem Wasserstoffatom, das ein Elektron verloren hat, und einem Chloratom, das ein Elektron an seiner Aussenfläche gewonnen hat. Daher ist das Gewicht eines solchen Elektrolyten genau dasselbe, als ob er aus seinen beiden Bestandteilen in Gestalt von Atomen bestände.

Mit Hilfe dieser Ideen über die Zusammensetzung der Materie versucht Thomson auch eine Erklärung des Mendelejeffschen Systems der Elemente zu geben. Dieses System stellt bekanntlich viele chemische und physikalische Eigenschaften der chemischen Elemente dar. Folgendes ist das System in seiner neuesten Form, die ihm Mendelejeff gegeben hat. (Prometheus 15, 97—102. 121—25. 129—34. 145—51 1903.) (Vgl. folgende S.).

Dieses Schema unterscheidet sich von seiner alten klassischen Form durch die Aufnahme der neuen Elemente aus der atmosphärischen Luft, mit denen uns die bahnbrechenden Untersuchungen Sir Wm. Ramsays bekannt gemacht haben. Da sie keine „Affinität" zu irgend einem bekannten Element zeigen, sind sie in eine besondere Gruppe 0 gestellt, die Elemente ohne Valenz enthält. Die Gruppe 1 setzt sich aus den Elementen mit der Valenz 1 zusammen usw. Ferner führt Mendelejeff zwei neue Elemente X und Y mit niedrigerem Atomgewicht als Wasserstoff ein. Beide sollen zur Gruppe 0 gehören, und man könnte daher geneigt sein, sie in den atmosphärischen Gasen zu suchen. Nun kannte man, bevor Helium als ein irdisches Element aufgefunden war, eine wohl definierte Spektrallinie von der Wellenlänge 587 $\mu\mu$, die in dem Spektrum der höchsten Sonnenatmosphäre, in den Protuberanzen und oberhalb der Sonnenflecke, erschien, aber in keinem Spektrum von irdischer Herkunft zu finden war. Die Physiker nahmen daher an, dass in der Sonnenatmosphäre ein unbekanntes elementares Gas vorhanden ist, das den Namen Helium, d. h. Sonnenelement, bekam. Diese Voraussage eines neuen Elements bestätigte sich glänzend, als Ramsay in verschiedenen Uranmineralien Helium entdeckte. Später wurde gezeigt, dass noch andere Spektrallinien der Sonne und verschiedener Sterne dem Spektrum dieses Stoffes angehören. Auch die anderen neuen Elemente aus der Erdatmosphäre sind in der höchsten Sonnenatmosphäre reich vertreten, wie charakteristische Spektrallinien anzeigen.

Da wir nun das Element Y in der Erdatmosphäre nicht kennen, könnten wir es in der Sonnenatmosphäre suchen. In der Tat enthält diese ein Element, das für die Sonnenkorona charakteristisch ist und danach Koronium genannt worden ist, und das auf der Erde nicht vorkommt.

| Reihe | Gruppe 0 | | Gruppe 1 | | Gruppe 2 | | Gruppe 3 | | Gruppe 4 | | Gruppe 5 | | Gruppe 6 | | Gruppe 7 | | Gruppe 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | H | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | Y | | 1,008 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | He | | L | | Be | | B | | C | | N | | O | | F | | |
| | 4,0 | | 7,03 | | 9,1 | | 11,3 | | 12,0 | | 14,04 | | 16,00 | | 19,0 | | |
| 3 | | Ne | | Na | | Mg | | Al | | Si | | P | | S | | Cl | |
| | | 19,9 | | 23,05 | | 24,1 | | 27,0 | | 28,4 | | 31,0 | | 32,06 | | 35,45 | |
| 4 | Ar | | K | | Ca | | Sc | | Ti | | V | | Cr | | Mn | | Fe Co Ni (Cu) |
| | 38 | | 39,1 | | 40,1 | | 44,1 | | 48,1 | | 51,4 | | 52,1 | | 55,0 | | 55,9 59 59 |
| 5 | | — | | Cu | | Zn | | Ga | | Ge | | As | | Se | | Br | |
| | | | | 63,6 | | 65,4 | | 70,0 | | 72,3 | | 75,0 | | 79 | | 79,95 | |
| 6 | Kr | | Rb | | Sr | | Y | | Zr | | Nb | | Mo | | — | | Ru Rh Pd (Ag) |
| | 81,8 | | 85,4 | | 87,6 | | 89,0 | | 90,6 | | 94,0 | | 96,0 | | | | 101,7 103,0 106,5 |
| 7 | | — | | Ag | | Cd | | In | | Sn | | Sb | | Te | | J | |
| | | | | 107,9 | | 112,4 | | 114,0 | | 119,0 | | 120 | | 127 | | 127 | |
| 8 | Xe | | Cs | | Ba | | La | | Ce | | — | | — | | — | | |
| | 128 | | 132,9 | | 137,4 | | 139 | | 140 | | | | | | | | |
| 9 | | — | | — | | — | | — | | — | | — | | — | | — | |
| 10 | — | | — | | — | | Yb | | — | | Ta | | W | | — | | Os Ir Pt (Au) |
| | | | | | | | 173 | | | | 183 | | 184 | | | | 191 193 194 |
| 11 | | — | | Au | | Hg | | Tl | | Pb | | Bi | | — | | — | |
| | | | | 197,2 | | 200 | | 204,1 | | 206,9 | | 208 | | | | | |
| 12 | — | | — | | Ra | | | | Th | | — | | U | | — | | |
| | | | | | 229 | | | | 232 | | | | 239 | | | | |

Periodisches System der Elemente nach Mendelejeff.

Vielleicht, sagt Mendelejeff, ist das Koronium identisch mit dem gesuchten Element Y. Dieses Koronium ist in höheren Schichten der Sonnenatmosphäre enthalten, als Wasserstoff und Helium, die leichtesten Elemente die wir kennen, und man darf daher vermuten, dass sein Molekulargewicht noch niedriger ist, übereinstimmend mit dem was wir von dem Element Y erwarten dürfen.

Aus verschieden regelmässigen Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Stellung eines Elementes im System, rechnet Mendelejeff aus, dass das Atomgewicht des Elementes Y 0,4 oder wahrscheinlich etwas niedriger ist. Da es zur Gruppe 0 gehört, wird es wie die anderen Elemente dieser Gruppe aus einatomigen Molekülen bestehen und seine relative Dichte (Dichte des Wasserstoffs =1) wird nur 0,2 oder noch kleiner sein.

Das andere Element X soll auch zur Gruppe 0 gehören und ein noch leichteres Gas sein, als das Element Y. Das Element X ist Newtonium genannt worden, zu Ehren des unsterblichen Physikers. Mit sehr kühnen theoretischen Ueberlegungen rechnet Mendelejeff aus, dass sein Atomgewicht etwa 0,000 001 ist. Seine Atome müssten dann etwa 500mal leichter sein als die Elektronen. Tatsächlich hätte Mendelejeffs Rechnung ganz gut auch zu einer Zahl führen können, die 0,0005, die Grössenordnung des Elektrons, erreicht oder überschreitet. Mendelejeff nimmt an, dass dieses Element die Substanz ist, aus der der Lichtäther sich aufbaut.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen grossen Schwierigkeiten einzugehen, auf die diese Gedanken stossen, besonders die Erklärung der transversalen Aetherschwingungen, die mit der Natur eines äusserst verdünnten Gases unvereinbar sind. Ebensowenig wollen wir auf die verschiedenen Unstimmigkeiten im Gebiete der bekannten Elemente eingehen, die Mendelejeffs System aufweist, Schwächen, die jedem Chemiker wohl bekannt sind.

Wir wollen nur noch einen kurzen Bericht geben, in welcher Weise J. J. Thomson die bekannten Eigenschaften der Elektronen verwertet, um dieses System neu aufzubauen.

Wir wollen mit Thomson die Elemente einer Reihe, z. B. der dritten, betrachten.

| Element | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atomgewicht | 19,9 | 23,05 | 24,1 | 27,0 | 28,5 | 31,0 | 32,06 | 35,45 |
| Differenz | | 3,15 | 1,05 | 2,9 | 1,4 | 2,6 | 1,06 | 3,39 |

Diese Reihe wollen wir mit den möglichen Kombinationen von Elektronen vergleichen, die einen äusseren Ring von 20 Elektronen ent-

halten. Diese und die nächstbenachbarten, sind nach Thomson die folgenden.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 21 |
| 16 | 16 | 16 | 16 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 14 | 14 | 15 | 15 |
| 8 | 8 | 8 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 |

Von diesem System enthält dasjenige mit 59 Elektronen im äusseren Ring die grösste mögliche Anzahl Elektronen, die von den inneren Elektronen zusammengehalten werden können. Deshalb ist diese Kombination ziemlich labil und verliert leicht ein Elektron, wobei sie in die Kombination 58 mit einer positiven Ladungseinheit übergeht. Andererseits ist die Verbindung von 58 Elektronen so stabil, dass sie leicht ein negatives Elektron anzieht und auf der Oberfläche des Atoms festhält. Das heisst, sobald die Kombination von 59 Elektronen sich in das Atom von 58 Elektronen umgelagert hat, wird wieder ein Elektron gebunden, und der ganze Vorgang besteht in der Ueberführung eines der 59 Elektronen an die Aussenseite des Atoms. Dieses Atom wird daher weder eine positive noch eine negative Ladung besitzen, es wird valenzlos sein und zur Gruppe 0 gehören.

Das ausserhalb stehende Elektron des Atoms 58 + 1 mag andererseits wieder in den äussersten Ring eintreten, so dass sich das Atom 59 zurückbildet. Es wird sich also ein Gleichgewicht zwischen unverändertem 59-Atom und positiv geladenem (58 + 1) Atom mit einem äusseren negativen Elektron einstellen. Aber in beiden Fällen ist die ganze Ladung 0 und wir haben ein Element der Gruppe 0, wie Neon, vor uns. In analoger Weise versucht Thomson zu zeigen, dass das 67-Atom ein Element der Gruppe 0, ähnlich dem Argon, vorstellt.

Wenn wir nun zum 60-Atom vorschreiten, so finden wir, dass es ein Elektron verlieren kann und so in das 59-Atom übergehen kann, wenn es aber noch ein Elektron verliert (58-Atom), so wird es dasselbe aussen wieder anlagern, so wie es beim 59-Atom der Fall war. Das 59-Atom, das sich vom ursprünglichen 60-Atom ableitet, stellt daher ein einwertiges positives Element wie Natrium dar. Dieselbe Ueberlegung, auf das 61-Atom angewendet, ergibt, dass es zwei Elektronen verlieren kann und sich wie ein zweiwertig positives Atom, wie Magnesium, verhält. Das 62-Atom gibt ein dreiwertig positives Atom wie Aluminium, das 63-System gibt das vierwertig positive Silizium (in Siliziumchlorid $SiCl_4$), das 64-System erzeugt ein fünfwertiges Atom wie Phosphor (in $PCl_5$) usw.

Andererseits geben die Atome 66, 65, 64 und 63 durch Zufügung von negativen Elektronen an der Aussenfläche in negativ geladene, mono-, di-, tri-, und tetravalente Atome über, entsprechen Chlor, Schwefel, Phosphor und Silizium in ihren Verbindungen mit dem positiven Wasserstoff und seinen Substituenten.

Diese Darstellung von Mendelejeffs System ist äusserst interessant und wir dürfen hoffen, dass es fortgesetzten Untersuchungen gelingen wird, der zahlreichen Schwierigkeiten Herr zu werden, die jetzt noch ungelöst bleiben. Eine dieser Schwierigkeiten liegt in dem System selbst: das Atomgewicht müsste in jeder Reihe mit der positiven Valenz wachsen. Das ist zwar die Regel, aber nicht allgemein, und es gibt zwei auffallende Ausnahmen: Die eine ist Argon, das ein höheres Atomgewicht als Kalium hat (39,8 gegen 39,1). Die Zahl 38, die Mendelejeff für Argon angibt, ist nur ein „theoretischer" Wert, ausgerechnet um die Einheitlichkeit seines Systems zu wahren, Ramsays[1]) Experimente geben 39,8 für Argon, und Kalium ist sehr genau zu 39,1 bestimmt. Die andere Ausnahme ist bei den zwei Elementen Tellur und Jod beobachtet, deren Atomgewichte 128 und 127 sind.

Dieser Einwand ist nur ein besonders hervorstechender Fall eines mehr allgemeinen: die Systeme in Thomsons Reihe unterscheiden sich um ein Elektron von einander, sodass die Differenz zweier aufeinanderfolgender Atomgewichte konstant sein müsste. Das stimmt nicht zu dem weit verwickelteren Verhalten der natürlichen Elemente. In der zweiten Reihe variiert diese Differenz ziemlich unregelmässig zwischen 1,05 und 3,39, d. h. im Verhältnis 1 : 3,2. In anderen Reihen ist diese Variation von derselben Grösseordnung.

Aber es gibt noch mehr Schwierigkeiten, die nicht dem Mendelejeffschen System an und für sich eigen sind, sondern nur Thomsons Darstellung dieses Systems. Auf die zweite Reihe mit 20 Elektronen im äusseren Ring muss eine Reihe mit 21 Elektronen in diesem Ring folgen, darauf eine mit 22 u. s. f. Diese Reihen entsprechen den Reihen 3, 4, 5, 6 usw. in Mendelejeffs System. Die Anzahl Atome, die zu jeder Reihe gehören, ist nun nahezu konstant, ebenso ist die Differenz zwischen den Atomgewichten der äussersten Elemente in aufeinanderfolgenden Reihen nicht sehr verschieden. Die Thomsonsche Reihe verhält sich ganz anders. Es ist nur Zufall, dass die Reihe mit 20 Elektroden im äusseren Ring 7 Elemente mit Wertigkeit enthält, entsprechend der zweiten, dritten oder siebenten Reihe von Mendelejeff. Im allgemeinen muss die Anzahl Atome, die zu einer Thomsonschen Reihe gehört, mit dem Atom-

[1]) Ramsay u. Travers, Z. f. phys. Ch. 28, 241, (1899).

gewicht ihres ersten Elementes wachsen, und zwar annähernd proportional mit der Potenz $\frac{2}{3}$. Daher müsste die Anzahl Elemente in der siebenten Reihe etwa dreimal so gross wie in der dritten Reihe, und etwa achtmal so gross wie in der zweiten Reihe sein. Das Thomsonsche System würde sich also, wenn es ausgearbeitet würde, beträchtlich von seinem Vorbild unterscheiden.

Man könnte denken, dass diese Schwierigkeit vielleicht verschwindet, wenn die Atome nicht durch Ringe von Elektronen, die einander parallel liegen, sondern durch eine andere Anordnung der Elektronen dargestellt würden, die der dreidimensionalen Ausdehnung des Atoms besser entspricht; aber wie Thomson bemerkt, würden sich die allgemeinen Züge seines Systems durch eine solche Abänderung nicht wesentlich ändern.

Ein weiterer Einwand, und vielleicht der schwerste von allen, besteht darin, das die Masse des Elektrons nach den experimentellen Resultaten nur etwa den zweitausendsten Teil eines Wasserstoffatoms beträgt. Danach wäre die natürliche Annahme, dass das Neonatom aus 39 800, das Natriumatom aus 46 100 Elektronen besteht. Es wäre also nicht ein Schritt vom Neon zum Natrium, sondern 6300. Es wird daher notwendig sein, in Thomsons Schema die Annahme einzusetzen, dass nicht ein, sondern eine grosse Zahl Elektronen, zusammen mit der entsprechenden Menge positiver Elektrizität, den Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Elementen ausmacht. Und da die Differenz zwischen den Atomgewichten aufeinanderfolgender Elemente durchaus nicht konstant ist, wird man weiter annehmen müssen, dass der Komplex von Elektronen in den einzelnen Fällen sehr verschieden gross ist. Durch diese Verbesserung geht dem Thomsonschen Schema die Einfachheit verloren und damit viel von seinem theoretischen Wert.

Ein anderer Einwand kann diesem Schema daraus gemacht werden, dass es zwei Elemente der Gruppe 0 in jeder Reihe verlangt. So sollte in der dritten Reihe das Neon sowohl der Verbindung von 58 Elektronen wie der Verbindung von 59 Elektronen entsprechen. Wir wissen nichts von einer solchen Verdoppelung der Elemente der Gruppe 0. Ferner, wenn z. B. das 59-Atom labil ist und eins seiner Elektronen verliert, warum soll es seine Stabilität gerade nur dadurch gewinnen können, dass es das verlorene Elektron wieder an seine Aussenfläche zieht, und nicht ebensogut dadurch, dass es ein einwertiges negatives Atom anzieht, z. B. ein Chlorion? In dieser Weise vereinigt sich ja das positive Kaliumion mit dem negativen Chlorion und bildet Salzmoleküle. Es ist wohl nicht zu umgehen, einen besonderen Grund dafür beizubringen, warum das 59-

Atom sich nicht auf dieselbe Weise seine Stabilität verschafft, mit anderen Worten, warum das 59-Atom nicht ebensogut ein positiv-einwertiges, wie ein valenzloses Atom sein kann.

Sehr interessant ist, dass zu derselben Zeit, a s Thomson seine Ideen über die Zusammensetzung der Materie ausarbeitete, der japanische Physiker Nagaoka auf ähnliche Annahmen kam, um die optischen, insbesondere die spektralen Eigenschaften der Materie zu erklären. Er nimmt eine Bewegung der Elektronen, gleichfalls in konzentrischen Ringen, aber um einen positiv geladenen Mittelpunkt an. Nagaoka[1]) betrachtet die ganze positive Ladung in einem Punkt vereinigt, nicht gleichmässig über eine Kugelfläche verteilt. Nagaoka sowohl wie Thomson haben eine Vorstellung ausgearbeitet, um das Zerbrechen des Radiumatoms in Helium und etwas anderes zu erklären. Wenn sich dieser Zerfall schliesslich in befriedigender Weise bewähren sollte, werden auch diese theoretischen Ableitungen zu Ehren kommen.

Lenard[2]) hat die Hypothese aufgestellt, dass im Spektrum eines Metalls, z. B. Na, welches in eine Haupt- und mehrere Neben-Serien zerlegt werden kann, die Hauptserie den Schwingungen des neutralen Metallatoms entspricht, die 1., 2. usw. Nebenserie den Schwingungen von Metallatomen, die 1, 2 usw. Elektronen verloren haben. Diese Hypothese kann hohen Wert für die Deutung komplizierter Spektren gewinnen.

Lenard hat gezeigt, dass im Lichtbogen die Hauptserie (von Li und Na) im äussersten Saum des Bogens, die 1. Nebenserie in einer innerhalb dieses Saumes liegenden Zone, die 2. Nebenserie in einer noch weiter innen liegenden Zone, usw., entwickelt ist. Da nun ohne Zweifel die Temperatur nach innen zunimmt, so würde dies nach dem zweiten Hauptsatze bedeuten, dass die Abspaltung der Elektronen mit Wärmeverlust verbunden ist, im Gegensatz zum Verhalten des Radiums. Danach müsste Na bei hoher Temperatur zweiwertig auftreten, bei noch höherer dreiwertig usw. Vielleicht entspräche es mehr der Stabilität des einwertigen Na-Ions, anzunehmen, dass die Hauptserie von diesem Ion herrührt, die erste Nebenserie vom zweiwertigen Na-Ion u. s. f. Jedenfalls scheint Lenards Auffassung vor der Thomsonschen den Vorzug zu verdienen.

Nach den Untersuchungen von Stark[3]) sollen die ungeladenen Atome Bandenspektra, die einwertigen Ionen von H, Na und K die Hauptserien und die erste Nebenserie des Linienspektrums ergeben. Er maass dabei nach dem Dopplerschen Prinzip die Geschwindigkeit der be-

[1]) Nagaoka, Nature **69**, 392 (1904)
[2]) Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 227 (1905).
[3]) Stark, Göttinger Nachrichten Math.-phys. Kl. 1905, 459.

treffenden Ionen unter dem Einfluss eines bestimmten Potentialgefälles. Eine Fortsetzung dieser interessanten Untersuchung ist vielversprechend.

Die Anschauungen, die Rutherford, Soddy und Ramsay entwickelt haben, stützen sich auf eine kräftigere experimentelle Grundlage als die theoretischen Deduktionen von J. J. Thomson und verdienen hohes Interesse. Die Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen haben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ergeben, dass dieselben stetigen Veränderungen unterworfen sind, die mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen. Als Kennzeichen der Geschwindigkeit dient die Zeit, die zur Zersetzung auf die Hälfte der ursprünglichen Menge erforderlich ist. Als Beispiel mag angeführt werden, dass Radium sich nach Rutherford[1]) in 1300 Jahren zu 50% zersetzt. Das erste Produkt ist ein Gas, die Radium-Emanation, die in 4 Tagen einen Niederschlag gibt, der Radium A genannt wird. Dieser gibt seinerseits schon in drei Minuten Radium B, das sich in 21 Minuten in Radium C verwandelt, dieses wieder bildet in 28 Minuten Radium D (alle Zeitangaben bedeuten die Zersetzung

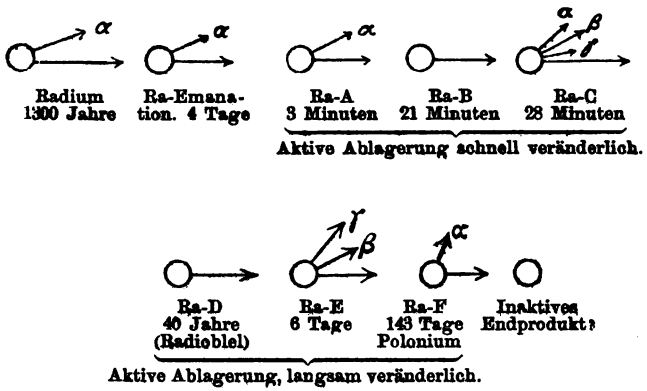



Fig. 12. Umwandelung des Radiums nach Rutherford.

bis auf 50%). Diese Substanzen sind alle fest und liefern in etwa 40 Jahren Radium E, welches in 6 Tagen in Radium F übergeht. Radium F ist wahrscheinlich identisch mit Polonium und verliert 50% seiner Radioaktivität in 143 Tagen, wobei es in eine inaktive Substanz übergeht. Ob der Prozess mit diesen acht Umwandlungen zu Ende ist, wissen wir nicht.

Während dieser Transformation werden $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen ausgesandt, nach obigem leicht verständlichen Schema.

Nun stellen wir uns vor, dass die $\beta$-Strahlen in der Aussendung

---

[1]) Rutherford, Radioactivity 2. ed. Cambr. 1905 p. 450.

negativ geladener Elektronen bestehen, die Lichtgeschwindigkeit haben, während die $\alpha$-Strahlen aus positiv geladenen Atomen bestehen. Rutherford nimmt an, dass es Helium-Atome sind, weil Helium während der Strahlung erzeugt zu werden scheint, und sie haben nach ihm eine Geschwindigkeit von $2{,}5 \cdot 10^9 \frac{cm}{sec}$, den zwölften Teil der Geschwindigkeit der Lichtwellen. Rutherford ist der Meinung, dass jede Umwandlung, die von $\alpha$-Strahlung begleitet ist, den Verlust eines Atoms Helium bedeutet, so dass am Schluss das Radiumatom fünf Heliumatome verloren hätte, und das Produkt Rad F müsste daher das Atomgewicht $225 - 5 \times 4 = 205$ haben ($He = 4$ ist das Atomgewicht des Heliums). Die Aussendung der $\gamma$-Strahlen, die von derselben Art sind wie die Röntgenstrahlen, verursacht keinen merklichen Stoffverlust, und die Stoffmenge, die die $\beta$-Strahlung begleitet, kann im Vergleich zu der, die die $\alpha$-Strahlen kennzeichnet, vernachlässigt werden. Die Energie, die vom Radium entwickelt wird, und die etwa 100 Grammkalorien per Stunde und Gramm Radium entspricht, soll von der Aussendung der $\alpha$-Partikeln herrühren, von denen jedes eine kinetische Energie von $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ Erg besitzen soll. Die Prozesse 6 bis 8 verlaufen in vorliegendem Fall so langsam, dass sie für die kurze Zeit nicht berücksichtigt zu werden brauchen, die seit der Darstellung des Radiums verflossen ist.

Aus diesen Zahlen und unter der Annahme, dass 1 cc Wasserstoff bei 0° und 760 mm $3{,}6 \times 10^{18}$ Moleküle enthält, berechnet Rutherford, dass etwa $18{,}9 \cdot 10^{10} \alpha$ Partikel per Sekunde von 1 Gramm Radium ausgesandt werden, das ist $4{,}7 \cdot 10^{10}$ Partikeln per Sekunde für jeden der vier Prozesse, und dass 1 Gramm Radium $36 \times 10^{21}$ Atome enthält, da sein Atomgewicht 225 ist. Andere Rechnungen, die von Messungen der Radioaktivität und der Heliumentwicklung des Radiumbromids ausgehen, führen Rutherford zu dem Resultat, dass jedes Gramm Radium pro Sekunde $4 \times 6{,}2 \times 10^{10}$ $\alpha$-Partikelchen aussendet. Aus dieser Zahl, die ihm sicherer erscheint als die oben gefundene, folgt, dass in einer Sekunde $1{,}75 \cdot 10^{-11}$ und in einem Jahre $5{,}53 \cdot 10^{-4}$ g von einem g Radium sich umsetzen, was einer Veränderung von $50\%$ in 1250 Jahren entspricht.

Die zwei aktiven Stoffe Thorium und Uran besitzen eine zwei-Millionen mal geringere Aktivität als Radium, gemessen an der Eigenschaft, ein geladenes Elektroskop zu entladen. Während ihrer sukzessiven Umwandlungen senden die Radium- und Thorium-Präparate vier $\alpha$-Strahlen aus, während die Uranpräparate nur einen ausschleudern. Die Anzahl in der Zeiteinheit umgewandelter Moleküle ist proportional der Anzahl $\alpha$ Strahlen, die während jeder Veränderung ausgesandt werden, folglich ist die „Lebenszeit" eines radioaktiven Atoms umgekehrt proportional der

Radioaktivität und proportional der Anzahl ausgesandter $\alpha$-Strahlen. Auf Grund dieser Ueberlegung rechnet Rutherford aus, dass die Zeit, in der sich Uran und Thorium zur Hälfte umwandeln, $\frac{1}{4} \times 2 \times 10^6 \times 1250 = 6 \times 10^8$ und $2 \times 10^6 \times 1250 = 25 \times 10^8$ Jahre beträgt.

Wenn Radium ein Zersetzungsprodukt dieses Elementes ist, so ist die Menge Radium, die in einem Jahre erzeugt wird, leicht zu berechnen. Soddy[1]) fand, dass bei Uran nicht der 500ste Teil des berechneten Wertes zu beobachten war.

Nach diesem Ideengang kann Radium wie ein zusammengesetztes Metall, etwas dem Ammonium $NH_4$ analoges, betrachtet werden. Metallisches $NH_4$ in Legierung mit Quecksilber ist schon von Berzelius dargestellt worden. Unter Verlust eines H gibt es Ammoniak, entsprechend der Radium-Emanation, und unter Verlust eines zweiten H-Atoms das Diamid $(NH_2)_2$, die Muttersubstanz der von Emil Fischer entdeckten Hydrazine. $N_2H_4$ kann weiter durch Wasserstoffabgabe in $N_2H_2$ übergehen, welche Verbindung zwar selbst nicht bekannt ist, wohl aber in Form ihres Hydroxyl-Derivates $N_2(OH)_2$, der untersalpetrigen Säure. Durch noch weitere Wasserstoffabgabe kommen wir zuletzt zur Stickstoffwasserstoffsäure, $N_3H$ und reinem Stickstoff $N_2$. Man kann sich noch andere, zwischen diesen liegende Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs jedenfalls als möglich vorstellen. Wir haben so in den Abbauprodukten des Ammoniums unter H-Verlust ein Analogon zu den Abbauprodukten des Radiums unter Helium-Abgabe.

In der letzten Zeit sind auch Versuche gemacht worden, die Materie als eine Manifestation rein elektrischer Kräfte zu erklären. Wenn ein Elektron, begabt mit einer bestimmten Geschwindigkeit, sich durch den Raum bewegt, so ist diese Bewegung mit zwei verschiedenen Energiearten verknüpft, der kinetischen Energie der Elektronenmasse, und der elektromagnetischen Energie des umgebenden magnetischen Feldes. Angenommen, die Geschwindigkeit der Bewegung nähme zu, so wachsen beide Energieformen proportional, solange die Schnelligkeit weit unter der Lichtgeschwindigkeit bleibt. Aber wenn sie sich dieser Geschwindigkeit nähert, so wächst die magnetische Energie rascher als die kinetische, und würde unendlich gross werden, wenn sie erreicht würde; das Elektron kann daher nie die Lichtgeschwindigkeit erreichen. Es besteht also bei grosser Geschwindigkeit des Elektrons zwischen den beiden Energiearten keine Proportionalität mehr, sondern die magnetische Energie bildet einen stetig zunehmenden Bruchteil der gesamten Energie.

---

[1]) Soddy, Phil. Mag. 9, 768. (1905). Vgl. S. 18.

Wenn wir die Geschwindigkeit einer Masse vermehren wollen, müssen wir ihr Energie zuführen. Je grösser der Betrag zugeführter Energie ist, desto grösser nennen wir die Masse des bewegten Körpers. Bei der Bewegung eines Elektrons müssen wir Energie zuführen, nicht nur für die kinetische Energie der Massenbewegung, sondern auch für die magnetische Energie. Beim Beginn der Bewegung sind diese beiden Grössen einander proportional, wir können daher die magnetische Energie durch eine äquivalente Vergrösserung der Masse des bewegten Elektrons substituieren, und die gesamte Energie als kinetische betrachten. Auf dieselbe Weise können wir annehmen, dass nur magnetische Energie vorhanden ist und die Masse des Elektrons gleich null setzen. Diese Masse könnte daher nur eine scheinbare, keine reelle, sein. Aber wenn das richtig ist, müssen wir erwarten, dass die scheinbare Masse des Elektrons über alle Grenzen wächst, wenn sich seine Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nähert. In der Tat scheinen einige sehr interessante Versuche von Kaufmann[1]) solch einen Zuwachs der scheinbaren Masse des Elektrons anzuzeigen. Seine Zahlen bezüglich der Masse der Elektronen in $\beta$-Strahlen, die von Radiumpräparaten ausgehen, bezogen auf einige andere Messungen der Elektronenmasse, folgen hier.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Geschwindigkeit der $\beta$-Strahlen | 2,36 | 2,48 | 2,59 | 2,72 | $2{,}83 \cdot 10^{10}$ |
| Masse der Elektronen | 1 | 1,12 | 1,34 | 1,70 | 2,08 |

Die scheinbare Masse des Elektrons bei geringer Geschwindigkeit ist gleich 1 gesetzt. Augenscheinlich zeigen Kaufmanns Zahlen ein Anwachsen, so wie es Abrahams[2]) Rechnungen verlangen, in dem Masse wie sich die Geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ nähert.

Vielen Physikern ist die Idee sehr sympatisch, dass die Materie nur scheinbar und auf die Bewegung von elektrischen Ladungen zurückzuführen sei. Danach wäre die Masse nicht unveränderlich, dann nämlich, wenn ihre Geschwindigkeit mit der des Lichtes vergleichbar würde. Dieser Fall kommt in der Wirklichkeit nicht vor, ausgenommen bei den neuen Strahlungsgattungen. Die Eruptionen aus dem neuen Stern im Perseus, und die schnellsten beobachteten Sonnenprotuberanzen erreichten nämlich nur 750 bezw. 850 km p. Sek. Diese grössten Geschwindigkeiten, die an gewöhnlicher Materie beobachtet worden sind, sind also etwa 400 mal geringer als die des Lichtes, so dass auch in solchen Fällen keine merkliche Aenderung der Masse zu beobachten wäre. Neue Untersuchungen auf diesem Gebiete sind aber wohl nötig, ehe die erwähnte Ansicht allgemein Aufnahme finden kann.

[1]) Kaufmann, Gött. Nachrichten 1901, 143. 1902, 291. 1903, 90

[2]) Abraham, Gött. Nachrichten 1902, 20.

# 9. Kapitel: Theorie der Gase.

Bisher haben wir uns hauptsächlich mit den Eigenschaften der Atome befasst; wir wollen nun die Eigenschaften der Moleküle zu betrachten versuchen. Die grossen Entdeckungen, die die Chemie zu einer Wissenschaft im heutigen Sinne des Wortes gemacht haben, waren die Früchte der Untersuchungen an Gasen. In alten Zeiten sah man alle Gase als eine Art Luft an, und langsam nur führte die Erfahrung zu der Erkenntnis, dass verschiedene Gase mit sehr verschiedenen Eigenschaften existieren.

Im 17. Jahrhundert führte Boyle seine grundlegenden Arbeiten über Gase aus und entdeckte das Gesetz, das seinen Namen trägt. Er schloss eine bestimmte Menge Gas in ein U-Rohr ein, dessen einer Schenkel offen, der andere geschlossen war. In den offenen Schenkel goss er Quecksilber und sperrte so das Gas ab. Wenn er den Druck erhöhte, indem er mehr Quecksilber zugoss, nahm das Gasvolumen ab. Boyle fand, dass das Volumen dem Druck umgekehrt proportional war, und die mathematische Formulierung seines Gesetzes ist daher:

$$v = k \cdot \frac{1}{p} \text{ oder } pv = k \text{ oder } p = k \cdot c$$

Hier bedeutet k eine Konstante, die der Masse des eingeschlossenen Gases proportional ist, p ist der Druck, v das Volumen und $c = \frac{1}{v}$, der reziproke Wert des Volumens, kann als die Konzentration des Gases bezeichnet werden.

Im Anfang des vorigen Jahrhunderts entdeckte Gay-Lussac ein neues Gesetz der Gase, indem er ihre Ausdehnung durch Wärme bestimmte. Er fand, dass alle Gase nahezu denselben Ausdehnungskoeffizienten haben, indem ihr Volumen bei konstantem Druck um den 273sten Teil seines Wertes bei 0° C zunimmt, wenn die Temperatur um 1° steigt. Der mathematische Ausdruck dieses Gesetzes ist offenbar:

$$v = v_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right) = v_0 \frac{T}{273}.$$

wo $v_0$ das Volumen des Gases bei 0° und konstantem Druck ist, t die Temperatur in Celsiusgraden und $T = t + 273$ die entsprechende „absolute" Temperatur heisst. Es ist auch leicht zu sehn, dass die Formel

$$pv = RT \text{ oder } p = RcT,$$

worin R eine Konstante ist, die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac beide einschliesst, denn wenn wir T konstant setzen, erhalten wir das Boylesche, und wenn wir p konstant setzen, das Gay-Lussacsche Gesetz.

Das Boylesche Gesetz wird auch oft Mariottes Gesetz genannt, weil Mariotte es 17 Jahre später unabhängig von Boyle entdeckte. Mariotte prüfte es hauptsächlich für Drucke unter 760 mm, Boyle hatte höhere Drucke angewendet. Etwa 40 Jahre vor Gay-Lussac hatte der Pariser Professor Charles die Wärmeausdehnung der Gase studiert und ein, dem Gay-Lussacschen ähnliches Gesetz aufgestellt. Daher nennt man das Ausdehnungsgesetz der Gase häufig auch das Gesetz von Charles.

Im Laufe seiner Arbeiten über die Eigenschaften der Gase entdeckte Gay-Lussac ein zweites Gesetz (1805). Volta hatte einen „Eudiometer" genannten Apparat konstruiert, um die Menge des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs zu bestimmen. In diesen Apparat wurde Luft eingeschlossen und dann Wasserstoff dazugegeben, die Mischung wurde durch elektrische Funken zur Explosion gebracht, Wasser entstand, schlug sich nieder und das Volumen nahm ab. Die Abnahme des Volumens rührte vom Verschwinden des Sauerstoffs und der äquivalenten Menge Wasserstoff aus der Gasmischung her. Um die Sauerstoffmenge zu bestimmen, mueste man natürlich wissen, welcher Bruchteil der Volumenverminderung auf Rechnung des verschwundenen Sauerstoffs kam. Es zeigte sich, dass dieser Bruchteil gleich einem Drittel war, die Volumenverminderung war also zu einem Drittel dem Verschwinden des Sauerstoffs und zu zwei Dritteln dem Verschwinden des Wasserstoffs zuzuschreiben. Mit andern Worten, Wasser bildet sich aus einem Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff. Diese Tatsache erinnert in ihrer Einfachheit an Daltons Gesetz. Später bewies Gay-Lussac, dass in allen Fällen, die er der Untersuchung unterwarf, einfache Raumverhältnisse statt haben. Wenn das Produkt der Verbindung ein Gas ist, so steht das Volumen dieser Verbindung in einem einfachen Verhältnis zu den Volumen der Bestandteile. Ammoniak und Chlorwasserstoff vereinigen sich in gleichen Volumen, Ammoniak und Kohlensäure je nach Umständen im Volumenverhältnis 2 : 1 und 1 : 1, Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3, Schwefeldioxid und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1, Kohlenoxid und Sauerstoff im Verhältnis 2 : 1. In dem letzten Falle erfüllt die gebildete Kohlensäure denselben Raum wie vorher das Kohlenoxid. Beim Ammoniak ergab die Zerlegung, dass das Volumen der Verbindung das doppelte von dem Volumen des darin enthaltenen Stickstoffs und zwei Drittel von dem Volumen des Wasserstoffs ist. Wasser in Gasform erfüllt denselben Raum wie der eintretende Wasserstoff und den doppelten wie der eintretende Sauerstoff.

Gay-Lussac zeigte, wie man mit Hilfe seines Gesetzes aus den bekannten Dichten der elementaren Gase die Dichten ihrer Ver-

bindungen berechnen kann. Berzelius begriff den Zusammenhang zwischen Gay-Lussacs Entdeckung und Daltons Gesetz in seiner ganzen Bedeutung und schrieb an Dalton die bemerkenswerten Worte (1812): „Sie haben ganz recht, dass die Theorie der multiplen Proportionen ohne die Atomhypothese ein Mysterium sein würde, und so weit ich übersehe, tragen alle bisher gewonnenen Resultate zur Bestätigung dieser Hypothese bei. Aber ich denke, dass diese Theorie, so wie sie von Ihnen in diesem Augenblick entwickelt ist, Teile enthält, die etwas verändert werden müssten. So z. B. der Teil davon, der Sie zu der Behauptung führt, dass die Versuche Gay-Lussacs über die Volumen sich verbindender Gase ungenau sind. Ich hätte eher gemeint, dass diese Experimente den schönsten Beweis für die Wahrscheinlichkeit der Atomtheorie abgeben."

Dalton suchte die Unrichtigkeit von Gay-Lussacs Messungen nachzuweisen, Berzelius benutzte sie zur Bestimmung der Atomgewichte. Z. B. nahm Dalton an, dass ein „Atom" Wasser aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht, Berzelius dagegen stellte den Satz auf, dass gleiche Volumen elementarer Gase gleich viel Atome enthalten. Da die Verbindungs-Volumen von Wasserstoff und Sauerstoff sich wie 1 : 2 verhalten, so war das Atom Wasser seiner Ansicht nach aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt, und er schrieb seine Formel $H_2O$, genau wie wir heute. Aber der Satz von Berzelius liess sich nicht auf alle Gase ausdehnen. Es war beobachtet, dass ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zu zwei Raumteilen Chlorwasserstoff zusammentreten. Wenn der Chlorwasserstoff im gleichen Volumen gleich viel Atome wie die elementaren Gase enthielte, so verbände sich ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor zu zwei Atomen Chlorwasserstoff, was unvereinbar mit der Atomvorstellung ist. Man darf nicht annehmen, dass ein Atom Wasserstoff zwischen den zwei neugebildeten Chlorwasserstoffatomen verteilt wird.

Aus dieser Schwierigkeit fand ein italienischer Gelehrter, Avogadro, einen sehr einfachen Ausweg. Er führte einen neuen Begriff ein, den des Moleküls, und nahm an, dass ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff besteht, und ähnlich das Chlormolekül aus zwei Chloratomen. Sein Satz war, dass gleiche Raumteile verschiedener Gase — bei gleicher Temperatur und Druck — gleichviel Moleküle enthalten. Ein Molekül, d. h. zwei Atome, Wasserstoff, und ein Molekül, d. h. zwei Atome Chlor, geben zwei Moleküle Chlorwasserstoff. Ebenso erklärt sich auf einfache Weise, dass ein Raumteil = Molekül = zwei Atome Sauerstoffgas und zwei Raumteile = zwei Moleküle = vier Atome Wasserstoffgas zwei

Raumteile = zwei Moleküle Wasser $H_2O$ geben, und dass ein Raumteil = Molekül = zwei Atome Stickstoff zusammen mit drei Raumteilen = drei Molekülen = sechs Atomen Wasserstoff zu zwei Molekülen (Raumteilen) Ammoniak ($NH_3$) werden.

Aber lange Zeit verstrich, ehe Avogadros Gedanken durchdrangen. Erst die mächtige Entwicklung der organischen Chemie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, durch die eine grosse Anzahl bei gewöhnlicher oder leicht erreichbarer Temperatur gasförmiger Körper bekannt wurde, brachte die klare Erkenntnis des Nutzens von Avogadros Gesetz. Mit Hilfe dieses Gesetzes liessen sich die Dichten all dieser Gase berechnen, wenn ihre Zusammensetzung bekannt war und über ihre Konstitution ein bestimmter Anhalt gegeben war. Die Resultate stimmten immer mit der Beobachtung.

Aber es blieben noch einige Schwierigkeiten. So ergab sich die Gasdichte des Salmiaks zu nur 1,01, wenig über die Hälfte des nach der Formel $NH_4Cl$ berechneten Wertes 1,84. Der Salmiak ist eine Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoff nach gleichen Volumen, und muss daher die Formel $NH_4Cl$ oder ein Multiplum davon besitzen. Solche „abnormen" Gasdichten zeigten auch die Verbindungen $NH_4CN$, $PH_4Br$, $PH_4Cl$, $(NH_4)_2S$, $NH_4SH$, $PCl_5$ und $NH_4OCONH_2$. Cannizzaro fand schon 1857 die richtige Erklärung für diese Abweichungen. Damals hatte St. Claire Deville eine höchst bemerkenswerte Untersuchung über die Dissoziation verschiedener Verbindungen bei hoher Temperatur veröffentlicht. Es schien daher eine natürliche Annahme, dass diese abnormen Verbindungen bei den immerhin ziemlich hohen Temperaturen, bei denen ihre Gasdichte bestimmt worden war, schon zum Teil zerfallen sind, $NH_4Cl$ z. B. in $NH_3$ und HCl.

Diese Annahme wurde als richtig erwiesen durch Versuche die v. Pebal und v. Than anstellten. v. Pebal[1]) setzte ein enges Glasrohr r mit Hilfe eines Korkes in die Axe eines weiten Glasrohres R. In r sass bei a ein Asbestdiafragma und darauf lag ein Salmiakstück s. Ein enges Glasrohr t führte an das obere Ende von R, oberhalb der Mündung von r, und unterhalb a endete ein anderes enges Glasrohr v. R wurde bei a erhitzt, während durch t und v Luft eingeblasen wurde. Diese Luftströme nahmen das Gas von der Ober- und Unterseite von a mit und führten es in Glasröhren u und w, in denen Stückchen Lakmuspapier lagen. Nun diffundiert Ammoniak, $NH_3$, schneller als Chlorwasserstoff, HCl. Wenn das Salmiakstück s Dampf entwickelt, der zum Teil in $NH_3$ und HCl zerfallen ist, so ist zu erwarten, dass $NH_3$ in grösserer Menge

[1]) v. Pebal Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, 199 (1862).

durch das Diafragma bei a geht, und der Gasstrom, der durch w geblasen wird, alkalisch reagiert und das Lakmuspapier blau färbt. Das zeigte auch die Beobachtung, und ebenso, dass das über s zurückbleibende Gas einen Mangel an $NH_3$ oder einen Ueberschuss an HCl aufwies, denn es färbte das Lakmuspapier in u rot. Diese Beobachtungen waren nicht anders zu erklären, als dass der Salmiakdampf teilweise in $NH_3$ und HCl zerfallen war.

Jedoch die Gegner dieser Erklärung, unter denen wir merkwürdigerweise die französischen Dissoziations-Forscher finden, gaben

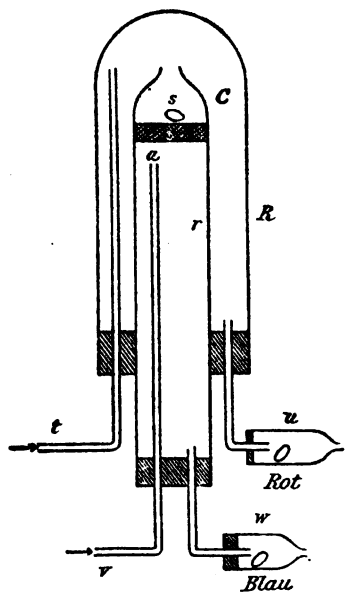



Fig. 13. Dissoziation des Salmiaks nach v. Pebal.

ihren Widerstand noch nicht auf. Sie sagten, der Asbestpfropfen a reagierte möglicherweise chemisch mit dem Salmiakdampf. Um diesem Einwurf zu begegnen, vertauschte v. Than[1]) das Asbest-Diafragma mit einem Diafragma aus Salmiak. Das Resultat war unverändert.

In dieselbe Zeit fallen noch viele andere Untersuchungen, die mit dieser Frage in Zusammenhang stehen, und die alle die Idee der Dissoziation stützten. Besonders interessant sind die Gasdichte-Bestimmungen über grosse Temperaturintervalle, die die Zunahme der Dissoziation mit der Temperatur kennen lehrten. So fand Würtz[2]) folgende Werte für die Verbindung $C_5H_{11}Br$, die aus Amylen $C_5H_{10}$ und Bromwasserstoff HBr

[1]) v. Than, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, 138 (1864).
[2]) Würtz, ebenda, 135, 314 (1865).

entsteht und bei hoher Temperatur fast vollständig in ihre Komponenten zerfällt. (Dichte der Luft = 1).

Temp.: 155 163 172 185 210 225 237 248 268 295 310 319 360° C.
Dichte: 5,27 5,23 5,17 5,13 4,26 4,19 3,83 3,30 3,10 3,19 3,08 2,88 2,61

Die Formel $C_5H_{11}Br$ entspricht der Dichte 5,24 und die vollkommen dissozierte Mischung der Dichte 2,62. Aus den Zahlen können wir daher schliessen, dass bei 155° C die Moleküle des Amylenhydrobromides noch vollkommen intakt sind, und dass die Dissoziation dieser Verbindung mit steigender Temperatur zunimmt, bis sie bei etwa 360° C vollständig wird.

Analoge Beispiele haben die neueren Untersuchungen über Gasdichten in grosser Zahl zu Tage gefördert.

Wir schliessen daraus, dass das Avogadrosche Gesetz zu lauter richtigen Schlüssen geführt hat. Es war eins der wichtigsten Gesetze in der Physik und Chemie der Materie, schon ehe van't Hoff sein Geltungsbereich auch auf die gelösten Substanzen ausdehnte, und ist jetzt vielleicht das aller umfassendste.

Der analytische Ausdruck des Avogadroschen Gesetzes ist derselbe wie der des vereinigten Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes, nämlich

$$p\,v = RT$$

p, v und T haben dieselbe Bedeutung wie vorher, R dagegen ist jetzt eine universelle Natur-Konstante, vorausgesetzt, dass wir die Rechnung auf eine Gasmenge beziehn, die genau das Molekulargewicht in Grammen enthält. Diese Menge hat man ein Gramm-Molekül oder neuerdings einfach ein Mol genannt. Das Mol des Sauerstoffs, mit dem Molekulargewicht $O_2 = 32$, ist 32 g, das des Ammoniaks, mit dem Molekulargewicht $H_3N = 17$, ist 17 g usw. Wenn wir p in mm Quecksilber ausdrücken, wie es für den Barometerdruck gebräuchlich ist und v in Litern, so wird R gleich 62,39; wenn wir das c-g-s-System benutzen, p in Dynen per $cm^2$ und v in $cm^3$ ausdrücken, so hat R den Wert $83{,}16 \cdot 10^6$. p v hat offenbar die Dimension Dyne × cm, d. h. die Dimension des Ergs; ein Erg ist $\frac{1}{418 \cdot 10^5}$ Kalorien, wir können daher auch sagen, dass

$$p\,v = 83{,}16 \cdot 10^6\,T\,\text{Erg} = 1{,}99\,T \text{ Kalorien.}$$

Diese drei Gesetze der Gase können leicht aus einer einfachen Vorstellung über den gasförmigen Zustand hergeleitet werden. Danach verhalten sich die Moleküle wie vollkommen elastische harte Kügelchen, die sich mit grosser Geschwindigkeit bewegen. Die Folgerungen dieser Anschauungen entwickelt die sogenannte „kinetische Gastheorie" in wunderbarer Vollkommenheit. Diese Theorie wurde 1738 von Daniel Bernoulli begründet, 1845 von Waterston auf eine hohe Stufe

ausgebildet, dessen Arbeiten aber unbeachtet blieben, und 1857 von neuem von Clausius. Später wurden die wichtigsten Verbesserungen von Maxwell und Boltzmann angebracht.

Der Impuls einer elastischen Kugel, als die das Molekül gedacht ist, mit der Geschwindigkeit u gegen eine feste Wand ist 2mu, wenn m die Masse des bewegten Moleküls ist. Wir denken uns nun ein Mol = M Gramm eines Gases, das n solche Moleküle enthält, eingeschlossen in ein rechtwinkliges Gefäss von der Länge l, der Breite b und der Höhe h. Wir können annehmen, dass ein Drittel, d. i. $\frac{n}{3}$, der Moleküle sich auf Bahnen parallel zur Längsrichtung des Gefässes bewegen. Diese Moleküle prallen gegen die Endfläche A (vgl. Fig. 14), werden zurückgeschleudert bis sie die andere Endfläche B erreichen, kehren wieder zu A zurück und so fort.

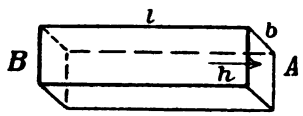



Fig. 14.

Wenn sich ein Molekül mit der Geschwindigkeit u bewegt,, so wird zwischen zwei Stössen gegen A jedesmal die Zeit $\frac{2l}{u}$ vergehen. In der Zeiteinheit, als welche wir die Sekunde gebrauchen wollen, stösst es demnach $\frac{u}{2l}$ mal gegen A. Der Druck, der durch einen Stoss erzeugt wird, ist 2mu, wie die theoretische Mechanik lehrt. Ein einzelnes Molekül, das sich parallel zu l bewegt, übt daher einen Druck von $2mu \cdot \frac{u}{2l}$ auf die Wand A aus, $\frac{n}{3}$ Moleküle einen Druck gleich $\frac{n}{3} \cdot 2mu \cdot \frac{u}{2l}$. Die Endfläche A hat eine Flächengrösse $b \cdot h$ . $cm^2$, der Druck auf den Quadratzentimeter von A ist daher $\frac{n}{3} 2mu \cdot \frac{u}{2l} \cdot \frac{1}{bh} = \frac{1}{3} \cdot \frac{nmu^2}{blh}$. blh ist das Volumen des Gefässes, das das Gas enthält und nm die gesamte Masse des eingeschlossenen Gases, die gleich einem Mol angenommen ist, also $nm = M$. Folglich, wenn der Druck mit p bezeichnet wird, haben wir die Formel

$$pv = \frac{1}{3} Mu^2$$

Nun wissen wir, dass nach dem Avogadroschen Gesetze $pv = RT$, wo R 83,16 . $10^6$ Dynen p. $cm^2$. Folglich haben wir

$$\frac{1}{3} Mu^2 = 83{,}16 \cdot 10^6 T \text{ Erg}$$

$$u = \frac{\sqrt{249{,}5 \cdot 10^6 \cdot T}}{\sqrt{M}} \text{ cm.}$$

Mit dieser Formel können wir die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases berechnen. Bei 0° C, d. i. T = 273, finden wir für:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | $u = 1837 \frac{m}{sec}$ | Stickstoff | $u = 492 \frac{m}{sec}$ | Sumpfgas | $u = 651 \frac{m}{sec}$ |
| Atmosf. Luft | 485 „ | Argon | 424 „ | Äthylen | 493 „ |
| Sauerstoff | 461 „ | Kohlensäure | 394 „ | Wasser | 615 „ |
| | | | | Äthyläther | 304 „ |

Wenn wir ein Gas in ein Gefäss V bringen, in dessen eine Wand ein kleines Loch gebohrt ist, und ausserhalb dieser Wand bei P ein Vakuum

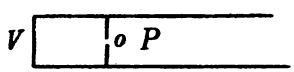



Fig. 15.

erzeugen, so werden die Gasmoleküle durch das Loch O hinausfliegen. Die Anzahl der Gasmoleküle, die in einer Sekunde hinausfliegen, ist ihrer Geschwindigkeit proportional, d. h. bei gegebener Temperatur und bei gleicher Molekülzahl in V (gleichem Druck), umgekehrt proportional dem Molekulargewicht oder der Dichte des Gases. Dieses Ergebnis erhielt in der Tat Graham im Jahre 1846.

| Gas | $\sqrt{d}$ | Ausflusszeit | Gas | $\sqrt{d}$ | Ausflusszeit |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0,263 | 0,276 | Luft | 1 | 1 |
| $CH_4$ | 0,745 | 0,753 | $O_2$ | 1,051 | 1,053 |
| $C_2H_4$ | 0,985 | 0,987 | $CO_2$ | 1,237 | 1,203 |
| $N_2$ | 0,986 | 0,986 | | | |

Auch für die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases in einen gaserfüllten Raum gilt dasselbe Gesetz, wie Bunsen festgestellt hat.

Aus dem Ausdruck für u ist ersichtlich, dass die Moleküle bei höherer Temperatur grössere Geschwindigkeit haben. Angenommen, wir hätten in einem Gefäss von unveränderlichem Volumen ein Mol eines einatomigen Gases eingeschlossen, d. h. eines Gases, dessen Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen, wie z. B. Quecksilber. Wenn dem Gas dann eine Wärmemenge zugeführt wird, so verwandelt sie sich vollständig in die kinetische Energie der Gasmoleküle. Wenn die Moleküle des Gases aus

zwei oder mehr Atomen bestehen, so kann ein Teil der zugeführten Energie dazu verwendet werden, den Abstand der Atome von einander entgegen ihrer Anziehung zu vergrössern, oder ihre Rotationsgeschwindigkeit um ihr Gravitationszentrum zu vermehren. Wir wollen vorderhand unsere Aufmerksamkeit auf einatomige Moleküle beschränken. Die Energie, die zugeführt werden muss, um 1 g einer Substanz bei konstantem Volumen um 1° zu erwärmen, heisst spezifische Wärme bei konstantem Volumen und wird gewöhnlich durch das Symbol $c_v$ dargestellt. Die Erwärmung eines Mols eines einatomigen Gases von 0° C auf die Temperatur t verbraucht die Energie $Mc_v t$ und vermehrt die Geschwindigkeit der Moleküle von $u_0$ (bei 0°) auf $u_t$, mit einer entsprechenden Vermehrung der kinetischen Energie um $\frac{1}{2} M (u^2_t - u^2_0)$. Wir haben also:

$$Mc_v t = \frac{1}{2} M (u^2_t - u^2_0).$$

Wenn wir andererseits dasselbe Gas bei konstantem Druck erwärmen, so erhalten nicht nur, genau wie im vorhergehenden Falle, die Moleküle eine erhöhte kinetische Energie, sondern es wächst auch gleichzeitig das Volumen von $v_0$ auf $v_t = v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$. Die Arbeit, die dadurch geleistet wird, dass der Druck des umgebenden Mediums überwunden wird, ist gleich dem Produkt aus diesem Drucke und dem Zuwachs an Volumen $v_t - v_0 = v_0 \frac{t}{273}$. Da wir mit einem Mol arbeiten, erhalten wir:

$$pv_0 = \frac{1}{3} Mu^2_0; \quad pv_t = \frac{1}{3} Mu^2_t,$$

und folglich ist die geleistete Arbeit

$$p(v_t - v_0) = \frac{1}{3} M(u^2_t - u^2_0) = \frac{2}{3} Mc_v t.$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Druck wird mit $c_p$ bezeichnet, die gesamte zugeführte Energie E ist also $Mc_p t$, andererseits ist sie gleich dem Zuwachs an kinetischer Energie plus die geleistete Arbeit $p (v_t - v_0)$. Daher haben wir:

$$Mc_p t = Mc_v t + \frac{2}{3} Mc_v t = 1{,}67\, Mc_v t,$$

und

$$c_p = 1{,}67\, c_v.$$

Diese Beziehung ist durch Versuche bestätigt worden, die Kundt mit Quecksilberdampf angestellt hat, von dem schon vorher mit Hilfe des Avogadroschen Gesetzes und chemischer Analogien gefunden war, dass er aus einatomigen Molekülen besteht. Dies ist eine der über-

raschendsten Schlussfolgerungen, die sich aus der kinetischen Gastheorie haben ableiten lassen. Später fand man bei den seltenen Gasen der Atmosphäre, die alle in die Gruppe 0 des Mendeljeffschen Schemas gehören, den Wert $c_p : c_v$ gleichfalls zu 1,67. Daher nimmt man alle diese Gase als einatomig an, so dass ihr Atomgewicht mit ihrem Molekulargewicht zusammenfällt. Das Molekulargewicht dieser Gase liess sich aus ihrer Dichte ableiten, unter Benutzung von Avogadros Gesetz, aber um ihr Atomgewicht zu bestimmen, gab es bei ihrer Unfähigkeit Verbindungen einzugehen keinen anderen Weg, als die Bestimmung des Verhältnisses $c_p : c_v$.

Bei allen anderen Gasen, ausser den einatomigen, ist der Quotient $c_p : c_v$ kleiner als 1,67, und im allgemeinen nähert sich dieses Verhältnis der Einheit umsomehr, je mehr Atome das Molekül enthält.

Die äussere Arbeit, die geleistet wird, wenn ein Mol bei konstantem Drucke um t° erwärmt wird, ist:

$$p(v_t - v_0) = Rt = 1{,}99\,t\,\text{cal} = M(c_p - c_v)\,t.$$

Wenn wir also das Verhältnis $c_p : c_v = k$ setzen, so haben wir:

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} = k - 1 \text{ und } M(c_p - c_v) = 1{,}99 \text{ cal, daher}$$

$$1{,}99\,\text{cal} = M(c_p - c_v) = Mc_v(k-1) = Mc_p\frac{k-1}{k}.$$

Nun besteht die Energie, die einem Gas bei der Erwärmung um 1° C zugeführt werden muss, aus zwei Teilen, nämlich dem Zuwachs an kinetischer Energie der gradlinigen Molekülbewegung und dem Zuwachs der sogenannten inneren Energie des Moleküls —vermehrte Rotationsgeschwindigkeit der Atome um das molekulare Zentrum und Arbeit, die verbraucht wird, um die Atome von einander zu trennen. Diese innere Energie sei U. Ihr Zuwachs zwischen den Temperaturen t und $t_0$ sei $U_t - U_0$.

Wir haben gesehen, dass nach dem Avogadroschen Gesetz für alle Gase gilt:

$$Mu^2_t = \frac{3}{2} \cdot 1{,}99 \cdot T \text{ Kalorien.}$$

(Auch das Avogadrosche Gesetz kann aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden, wie Maxwell und Boltzmann gezeigt haben, aber die Ableitung ist zu schwierig, als dass wir sie hier wiedergeben könnten). Dieses Gesetz besagt also laut Formel, dass die kinetische Energie der gradlinigen Bewegung der Moleküle eines Mols bei der absoluten Temperatur T dieselbe für alle Gase und gleich $\frac{3}{2} \cdot 1{,}99\,T = 2{,}985\,T$ ist. Ebenso ist die äussere Arbeit, die bei der Erwärmung eines Gases

um $t^0$ bei konstantem Druck geleistet wird, dieselbe für alle Gase und gleich 1,99 t cal. Bei einem einatomigen Gas ist die zugeführte Energie, die ein Mol bei konstantem Druck um $t^0$ erwärmt, gegeben durch

$$Mc_p\, t = (1{,}99\, t + 2{,}985\, t)\ \text{cal.}$$

Bei einem anderen Gas haben wir:

$$Mc_p\, t = 1{,}99\, t + 2{,}985\, t + U_t - U_0.$$

$$1{,}99 \frac{k}{k-1} t = 1{,}99\, t + \frac{3}{2} \cdot 1{,}99\, t + U_t - U_0.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich $U_t - U_0$ leicht finden, wenn wir k kennen. Bei den zweiatomigen Gasen $N_2$, $O_2$, $H_2$, CO, NO, HCl, HBr und HJ ist k nahezu 1,4, folglich $\frac{k}{k-1} = 1{,}4 : 0{,}4 = 3{,}5$. Bei diesen Gasen ist also

$$U_t - U_0 = 1{,}99\, t\ \text{cal}$$

oder der Zuwachs der inneren Energie der Moleküle ist der äusseren Arbeit genau gleich.

Bei den Gasen $Cl_2$, $Br_2$, $J_2$, ClJ und BrJ ist k etwa 1,31, folglich $\frac{k}{k-1} = 4{,}23$, $U_t - U_0 = 1{,}73 \cdot 1{,}99\, t$. Bei Ammoniak und Sumpfgas ist $k = 1{,}30$ und $\frac{k}{k-1} = 4{,}33$, $U = 1{,}83 \cdot 1{,}99$ t. Bei Aethyläther ist k nur 1,03 und wir finden $U_t - U_0 = 32 \cdot 1{,}99$ t.

Wie ersichtlich ist die innere Arbeit bei verschiedenen Gasen sehr verschieden und wächst von 0 bei den einatomigen Gasen zu hohen Werten, bis zum 32-fachen der äusseren Arbeit, bei Gasen von so komplizierter Struktur, wie Aethyläther.

Bisher haben wir vorausgesetzt, dass sich alle Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen. Angenommen, das sei im Anfang der Fall, so werden die Moleküle gegen einander stossen, durch den Zusammenstoss wird sich ihre Geschwindigkeit gemäss den Gesetzen der Mechanik ändern, und schliesslich werden alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein. Aber das Mittel der Quadrate aller Geschwindigkeiten wird das gleiche bleiben wie das Quadrat der oben berechneten Geschwindigkeit. Maxwell hat die Verteilung der verschiedenen Geschwindigkeiten berechnet. Wenn eine Geschwindigkeit x ist, bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit als Einheit, dann ist die Anzahl Moleküle, die die Geschwindigkeit x besitzen, proportional mit

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}$$

Diese Zahl ist in Fig. 16 graphisch dargestellt. Die Kurve lehrt uns, dass Geschwindigkeiten nahe der mittleren die häufigsten sind und dass sehr niedrige oder sehr hohe Geschwindigkeiten ziemlich selten sind.

Die Moleküle bewegen sich mit diesen verschiedenen Geschwindigkeiten und würden nie gegen einander stossen, wenn sie keine räumliche Ausdehnung hätten. Je grösser die Querschnitte der Moleküle sind, desto häufiger finden Zusammenstösse zwischen ihnen statt, und desto kürzer wird der durchschnittliche Weg eines Moleküls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen. Nun gibt es drei Erscheinungen, die von der Länge des freien Weges abhängen, den ein Molekül zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stössen durchläuft: das sind die Diffusion der Gase ineinander, die Zähigkeit der Gase und die Wärmeleitung in Gasen.

Wenn die Moleküle bei ihrer Bewegung nicht aufeinander stiessen, so würden sie mit der molekularen Geschwindigkeit diffundieren. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff an dem einen Ende einer 400 m langen Röhre

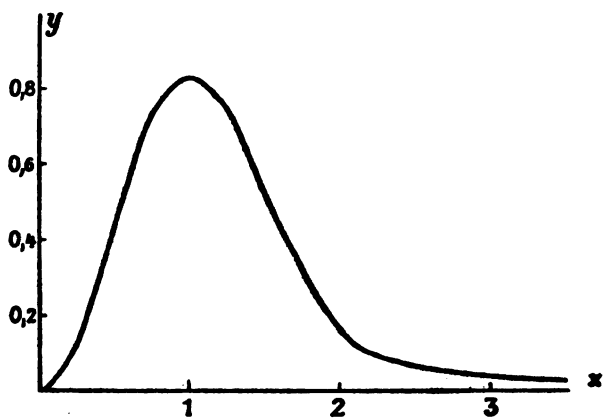



Fig. 16. Geschwindigkeits-Verteilung nach Maxwell.

entwickelt würde, müsste sein Geruch nach einer Sekunde am anderen Ende der Röhre zu spüren sein. Die Erfahrung zeigt, dass dies durchaus nicht der Fall ist, und wenn der Schwefelwasserstoff nicht durch einen Gasstrom vom einen Ende zum anderen geführt wird, so wird es viele Jahre dauern, ehe er 400 Meter vom Entstehungsorte entfernt zu riechen ist. Das beruht auf den Kollisionen der $H_2S$-Moleküle mit den Luftmolekülen und die Zeit, nach deren Verlauf der 400 m entfernte Punkt erreicht wird, wird um so länger sein, je grösser die Zahl auftreffender Luftmoleküle ist.

Wenn ein Gasstrom durch ein enges Rohr geblasen wird, so wird, infolge der Reibung am Rohr, die äusserste Schicht der Gasmoleküle an der Rohrwandung in Ruhe bleiben, und die Geschwindigkeit der Gasbewegung wird gegen die Achse hin zunehmen. Aus den äusseren, langsam bewegten Schichten diffundieren Moleküle in den mittleren, rasch be-

wegten Teil der Gasmasse und verzögern seine Bewegung. Diese Erscheinung nennt man innere Reibung oder Viskosität (Zähigkeit). Ihre Messung gibt einen Anhalt, die Länge des mittleren freien Weges der Moleküle abzuschätzen und folglich einen Begriff von ihrem Querschnitt zu erhalten.

Die dritte Methode, diese Grössen zu messen, besteht in der Bestimmung der Wärmeleitung in Gasen. Wir denken uns eine Gasmasse in einem vertikalen Rohr, die am oberen Ende erhitzt wird. Dann erhalten die Moleküle am oberen Ende eine höhere Geschwindigkeit, als die unteren besitzen. Die Diffusion treibt diese schnelleren Moleküle in die tieferen Schichten und Zusammenstösse übertragen die erhöhte Geschwindigkeit auf die Moleküle dieser Schichten, so dass die Wärme durch das Rohr von oben nach unten gewissermassen diffundiert. Diese Diffusion der Wärme hängt offenbar von der mittleren freien Weglänge der Moleküle ab, und daher ist es möglich, den Querschnitt der Moleküle sowohl durch Versuche über Wärmeleitung zu bestimmen, wie durch Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit oder der inneren Reibung.

Der Weg, der befolgt worden ist, war der, aus der inneren Reibung den Querschnitt der Moleküle zu bestimmen, und daraus die Diffusions- und Wärmeleitungs-Koeffizienten der verschiedenen Gase zu berechnen. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in den meisten Fällen sehr gut und gibt diesen theoretischen Ueberlegungen einen hohen Grad der Wahrscheinlichkeit. Dieser Gegenstand ist in dem Lehrbuch von O. E. Meyer[1]) vorzüglich behandelt, auf das ich daher hier verweisen möchte.

Es erscheint auf den ersten Blick als selbstverständlich, dass die innere Reibung eines Gases mit der Dichte zunehmen muss. Aber nach unserer Anschauung ist die innere Reibung der Anzahl diffundierender Moleküle in einem gegebenen Volumen proportional, d. h. der Dichte, und ferner der mittleren freien Weglänge der Moleküle, die der Dichte umgekehrt proportional ist. Also muss nach der kinetischen Gastheorie die Zähigkeit eines Gases unabhängig von seiner Dichte, d. i. von seinem Druck, sein. Diese Folgerung, zu der zuerst Maxwell gelangte, ist ebenfalls durch experimentelle Untersuchungen bestätigt worden, die er selbst, O. E. Meyer und andere ausgeführt haben. Bei sehr niedrigem Druck gilt das Maxwellsche Gesetz nicht mehr, wie nach der Art der Ableitung auch erklärlich ist. Eine andere Folgerung der Theorie ist, dass die Zähigkeit der Gase mit der Temperatur wachsen muss, entsprechend der erhöhten Geschwindigkeit der Moleküle; diese Folgerung,

[1]) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877.

die besagt, dass sich die Gase entgegengesetzt wie Flüssigkeiten verhalten, ist auch in guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung befunden.

Die innere Reibung ist ziemlich leicht zu bestimmen, indem man einen Gasstrom unter bestimmtem Druck durch ein enges Rohr bläst. Aus der inneren Reibung kann die freie Weglänge der Moleküle und die Summe der Molekular-Querschnitte in einer gegebenen Gasmenge bestimmt werden. Folgende Tabelle gibt einige Bestimmungen der inneren Reibung $\eta$ in Millionstel absoluter Einheiten, ferner unter l den freien molekularen Weg in $10^{-7}$ cm, unter Q den gesamten Querschnitt in $cm^2$ und unter V das relative Volumen der in 1 $cm^3$ Gas bei 0° C und 760 mm Druck enthaltenen Moleküle. Die Versuche sind von Graham, die Tabelle von O. E. Meyer.

| | $\eta$ | l | Q | $V \cdot 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | 84 | 17,8 | 9900 | 0,98 |
| Sumpfgas | 106 | 8,0 | 22200 | 3,31 |
| Ammoniak | 98 | 7,1 | 24900 | 3,93 |
| Kohlenoxid | 167 | 9,5 | 18700 | 2,56 |
| Äthylen | 99 | 4,2 | 42500 | 8,76 |
| Stickstoff | 167 | 9,5 | 18600 | 2,54 |
| Stickoxid | 168 | 9,4 | 19200 | 2,66 |
| Sauerstoff | 191 | 10,2 | 17400 | 2,30 |
| Schwefelwasserstoff | 118 | 6,0 | 29300 | 5,01 |
| Chlorwasserstoff | 141 | 7,1 | 25100 | 3,98 |
| Kohlensäure | 145 | 6,0 | 27000 | 4,44 |
| Stickoxidul | 144 | 6,5 | 27100 | 4,46 |
| Methyläther | 92 | 4,1 | 43500 | 9,07 |
| Methylchlerid | 105 | 4,4 | 40100 | 8,03 |
| Cyan | 97 | 4,0 | 43900 | 9,20 |
| Schwefeldioxid | 125 | 4,7 | 37900 | 7,36 |
| Äthylchlorid | 95 | 3,6 | 49300 | 10,95 |
| Chlor | 128 | 4,6 | 38800 | 7,64 |
| Wasserdampf (15°) | 97 | 7,1 | 24900 | 3,93 |

Wenn wir die Moleküle kugelförmig annehmen, so ist ihr relatives Volumen der Potenz $\frac{3}{2}$ ihrer Oberfläche proportional. Das gilt für ein einzelnes Molekül, da aber 1 $cm^3$ Gas von 0°C und 76 cm Druck dieselbe Anzahl Moleküle enthält, unabhängig von der Natur des Gases, so ist die Oberfläche eines Moleküls der Querschnittssumme aller Moleküle proportional. Daher gibt die letzte Kolumne V der Tabelle, deren Zahlen aus den Q durch Potenzierung um $\frac{3}{2}$ erhalten sind, das relative Volumen der Mole-

küle, unter der Voraussetzung, dass sie Kugelform haben. Die dritte Wurzel der Zahlen V gibt die relative Grösse des Molekül-Durchmessers unter derselben Voraussetzung.

Der mittlere freie Weg ändert sich nicht viel, er schwankt zwischen 3,6 Zehnmilliontel Zentimeter bei Aethylchlorid und 17,8 bei Wasserstoff. Noch grösser ist er bei einigen einatomigen Gasen, nämlich 24 bei Helium und 34 bei Quecksilber, in denselben Einheiten.. Wenn wir die Geschwindigkeit des Moleküls durch den mittleren freien Weg dividieren, erhalten wir die Anzahl Zusammenstösse in einer Sekunde. Diese Zahl schwankt bei den Gasen der Tabelle zwischen $4{,}2 \cdot 10^9$ bei Sauerstoff und $9{,}5 \cdot 10^9$ bei Wasserstoff.

Die Summe der Querschnitte der Moleküle in 1 $cm^3$ bei 0° C und 760 mm erscheint sehr gross. Sie beträgt nahezu ein Quadratmeter bei Wasserstoff, 2—3 Quadratmeter bei den meisten anderen Gasen von einfacher Zusammensetzung, Chlor zeigt einen Wert von nahezu 4 Quadratmeter, bei den am meisten komplexen unter den untersuchten Gasen werden fast 5 Quadratmeter erreicht.

Bis hierhin sind die Schlussfolgerungen recht sicher begründet, aber wenn wir weiter gehen wollen, und die wahren Volume und Durchmesser der Moleküle ausrechnen wollen, so müssen wir noch einige Hypothesen einführen. Loschmidt und Lothar Meyer nahmen an, dass das wahre Volumen der sämtlichen Moleküle eines Gases gleich dem Volumen v ist, das dieses Gas nach seiner Kondensation im flüssigen Zustand einnimmt. Diese Hypothese gibt offenbar einen zu hohen Wert für das wahre Volum der Moleküle, denn es muss auch in der Flüssigkeit Zwischenräume zwischen den Molekülen geben. Die Volume sowohl wie die Durchmesser der Moleküle, die auf Grund dieser Hypothese errechnet werden, fallen also zu gross aus.

Eine andere Methode besteht in der Beobachtung der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Van der Waals hat eine physikalische Deutung für die Abweichungen von diesem Gesetz gegeben und stellte es durch die erweiterte Formel dar:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Hier ist b das Vierfache des wahren Volums der Moleküle. b wird bestimmt, indem die Beziehung zwischen Volum und Druck eines Gases gemessen wird, und daraus folgt das wahre molekulare Volumen.

Es gibt eine dritte Methode, die noch niedrigere Werte für das Volumen der Moleküle liefert, das ist die Bestimmung der Dielektrizitäts-Konstante oder des Brechungsindex der Substanzen. Das wahre Volumen

w der Moleküle und die Dielektrizitäts-Konstante K eines Gases sind durch folgende Formel verbunden:

$$w = \frac{K-1}{K+2}$$

Nach einem von Maxwell abgeleiteten Gesetze ist $K = n^2$, wo n der Brechungsindex des Gases ist. In den Fällen, in denen dieses Gesetz erfüllt ist, braucht man also K nicht zu kennen, wenn nur n bestimmt ist.

Wir geben eine Tabelle der verschiedenen Werte für den Durchmesser in $10^{-8}$ cm, wie sie nach den verschiedenen Methoden berechnet sind.

| | aus K | aus n | aus b | aus v |
|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure | 1,8 | — | 6,3 | 16,2 |
| Wasserstoff | 1,4 | — | 4,0 | 30,6 |
| Kohlenoxid | 1,9 | — | — | — |
| Stickoxidul | 1,8 | — | — | 17,1 |
| Äthylen | 2,1 | — | — | 17,0 |
| Sumpfgas | 2,3 | — | — | 18,1 |
| Schwefeldioxid | 6,9? | 1,7 | — | 12,1 |
| Ammoniak | — | 1,6 | — | — |
| Wasserdampf | — | 0,9 | — | — |
| Stickstoff | — | 1,7 | — | — |
| Stickoxid | — | 1,6 | — | — |
| Sauerstoff | — | 1,6 | — | — |
| Schwefelwasserstoff | — | 2,2 | — | — |
| Chlorwasserstoff | — | 1,8 | — | — |
| Cyan | — | 1,9 | — | — |
| Chlor | — | 1,9 | — | — |

Mit Hilfe dieser wahrscheinlichen Werte der Molekül-Durchmesser ist es leicht die Anzahl N der bei 0° C und 76 cm Druck in einem $cm^3$ Gas enthaltenen Moleküle zu berechnen. Wir haben dazu nur die Gesamt-Oberfläche Q durch $\frac{1}{4}\pi d^2$ zu dividieren, wo d der Durchmesser eines Moleküls ist. Wir finden so folgende Werte für N.

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $N_2O$ | $C_2H_4$ | $CH_4$ | $SO_2$ | $NH_3$ | $O_2$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| aus K | 1,1 | 0,64 | 0,16 | 1,06 | 1,2 | 0,55 | — | — | — | $— \cdot 10^{20}$ |
| „ n | — | — | — | — | — | — | 1,7 | 1,2 | 0,87 | $0,84 \cdot 10^{20}$ |
| „ b | 0,09 | 0,08 | — | — | — | — | — | — | — | $— \cdot 10^{20}$ |
| „ v | 0,013 | 0,00107 | — | 0,011 | 0,019 | 0,0088 | 0,038 | — | — | $— \cdot 10^{19}$ |

Der Mittelwert der Bestimmungen aus K und n ist $N = 0{,}98 \cdot 10^{20}$, oder in runder Zahl $100 \cdot 10^{18}$, derer aus b $8{,}5 \cdot 10^{18}$ und derer aus v $1{,}5 \cdot 10^{18}$. Nach van der Waals ist das wahre Volumen etwa der vierte Teil des Flüssigkeitsvolumens v. Danach wären die untersten Zahlen etwa 16mal zu niedrig und würden korrigiert im Mittel etwa $N = 24 \cdot 10^{18}$ ergeben.

Andererseits ist die Beziehung zwischen der Dielektrizitäts-Konstante K und dem Volumen der Moleküle von Mossotti unter der Annahme entwickelt, dass die Moleküle durchaus vollkommene Leiter sind. Das mag nun vielleicht für die Atome im Molekül gelten, aber nicht für das Molekül selbst, denn infolge der raschen Rotation der Atome um ihr Gravitationszentrum stossen sie die durchfliegenden fremden Moleküle innerhalb einer Fläche zurück, die viel grösser als der Querschnitt der Atome ist, und diese Fläche muss als der Querschnitt des Moleküls betrachtet werden. Daher dürften die Werte von N, die aus Mossottis Hypothese abgeleitet sind, zu hoch sein. Ein Wert von etwa $20 \cdot 10^{18}$ erscheint als der wahrscheinlichste.

Eine andere Methode, die Molekülzahl in einem $cm^3$ Gas bei 0° C und 76 cm Druck zu berechnen, geht von der elektrischen Ladung des Atoms aus. Diese Ladung ist auf Grund verschiedener theoretischer Ueberlegungen von verschiedenen Autoren berechnet worden, die letzte Bestimmung ihres Wertes rührt von Planck[1]) her und hat $4{,}69 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten als Ladung des Atoms ergeben. Früher haben wir gesehen, dass die Ladung eines Gramms Wasserstoff 96 500 Coulomb oder $28\,950 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten beträgt. Da ein Gramm Wasserstoff bei 0° C und 76 cm Druck 11 200 $cm^3$ füllt, so ist die Gesamtladung der Atome in einem $cm^3$ Wasserstoff $2{,}59 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten. Wenn wir diesen Wert durch den Wert der Atomladung, $4{,}69 \cdot 10^{-10}$ dividieren, erhalten wir die Anzahl der Atome in einem $cm^3$ Wasserstoff gleich $55 \cdot 10^{18}$. Dieser Wert ist das Doppelte der Anzahl Moleküle, weil ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht. Wir gelangen so zu einem Werte $N = 27{,}5 \cdot 10^{18}$ für die Anzahl der Moleküle in einem $cm^3$ bei 0° C und 76 cm Druck, der mit dem oben abgeleiteten Werte von N recht gut übereinstimmt. Auf Grund einer ähnlichen Rechnung gibt J. J. Thomson[2]) einen Wert $N = 36 \cdot 10^{18}$. Aus der Zahl $N = 27{,}5 \cdot 10^{18}$ folgt für den Querschnitt eines Wasserstoffmoleküls der Wert $360 \cdot 10^{-18}$ $cm^2$ und für den Durchmesser $2{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Zahl stimmt wieder gut mit dem S. 81 berechneten Ab-

---

[1]) Planck, Ann. d. Phys. (4), 4, 566 (1901).
[2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5), 46, 528 (1898).

stand zwischen den Wasserstoffionen und einer Metallplatte, auf der sie durch Elektrolyse niedergeschlagen sind, überein. Diesen Abstand hatten wir zu etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben und bemerkt, dass er dem Radius des Wasserstoff-Moleküls nahezu gleich ist. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Moleküle in einem Gas von 0°C und 76 cm Druck ist etwa 30mal so gross, es ist $\sqrt[3]{\frac{1}{N}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$ cm.

Es gibt noch viele andere Wege, die Zahl N zu berechnen, der allgemein angenommene Mittelwert ist $N = 21 \cdot 10^{18}$.

Eine genaue Uebereinstimmung darf man nicht erwarten. Wir haben die Voraussetzung gemacht, dass der Raum rings um das Molekül, in den keine fremde Materie eindringen kann, eine kugelige Gestalt hat. Das ist wahrscheinlich nur eine rohe Annäherung. O. E. Meyer hat zu zeigen versucht, dass die Moleküle eine flache Gestalt haben, aber seine Beweisführung scheint nicht sehr stark zu sein, wie Ostwald[1]) erörtert hat.

Die kinetische Gastheorie wurde lange Zeit hindurch sehr hoch geschätzt. Sie gestattet eine einfache Ableitung des Boyleschen Gesetzes, und eine Reihe Gesetze und Regelmässigkeiten, betreffend die spezifische Wärme, innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit, Diffusion und in jüngster Zeit die Breite der Spektrallinien (Michelson)[2]) sind mit Hilfe dieser Theorie aufgefunden worden. Aber andererseits lässt sich das Avogadrosche Gesetz nur mit grossen Schwierigkeiten daraus ableiten und manche der neueren Entwicklungen in dieser Theorie sind durch einen Mangel an Einfachheit gekennzeichnet. Wir müssen daher sagen, dass die kinetische Gastheorie ein in vielen Fällen schwer zu handhabendes Werkzeug ist. Der Wert einer Theorie als eines Werkzeugs besteht aber in ihrer Anwendbarkeit. Dieser Umstand hat in neuerer Zeit zu einer Unterschätzung dieser Theorie geführt, die ebenso wenig berechtigt ist, wie die Ueberschätzung vor dreissig Jahren.

Die kinetische Gastheorie gibt eine einfache Erklärung für einige höchst interessante Beobachtungen, die die Gasatmosphären der Himmelskörper betreffen. Johnstone Stoney hat auf die Tatsache aufmerksam gemacht, dass ein Körper, der sich mit einer Geschwindigkeit von 11,2 km p. sec. aufwärts bewegt, von der Schwerkraft der Erde nicht mehr in ihrer Nähe zurückgehalten werden kann, sondern ins unendliche fliegen würde, wenn man von der anziehenden Wirkung der Sonne absieht. Die entsprechende kritische Geschwindigkeit ist auf dem Monde 2 km p. sec.

---

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. 2. Aufl. Lpz. 1891. Bd. 1. 215.

[2]) Michelson, Phil. Mag. (5), 34, 280 (1892).

und auf der Sonne 1613 km p. sec. Nun bewegen sich, wie wir gesehen haben, die Wasserstoff-Moleküle bei 0°C mit einer mittleren Geschwindigkeit von 1,828 km p. sec. Auf der Mondoberfläche ist die höchste Temperatur etwa 150° C (im Zentrum des Vollmonds), die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Moleküle wäre dort etwa 2,33 km p. sec., d. h. sie würde den kritischen Wert überschreiten. Daher muss der Wasserstoff von diesem Punkte der Mondoberfläche verschwinden, und da Wasserstoff frisch nachdiffundiert, solange noch welcher vorhanden ist, so hat der Mond, wenn sich je Wasserstoff auf ihm befunden hat, diesen schnell verlieren müssen.

Dieselbe Ueberlegung lässt sich auf den Sauerstoff anwenden. Die Geschwindigkeit seiner Moleküle ist etwa den vierten Teil so gross, wie die der Wasserstoffmoleküle, bei 150°C also etwa 0,58 km. Das ist nur 0,29 der kritischen Geschwindigkeit. Aber nach Maxwells Verteilungsgesetz haben etwa 0,03% der Sauerstoff-Moleküle eine höhere Geschwindigkeit als die kritische, und im Laufe der Zeit hätte auch der Sauerstoff von der Oberfläche des Mondes verschwinden müssen. Dasselbe gilt für den Stickstoff und, in etwas geringerem Maasse, für das Argon. Es ist daher nicht zu verwundern, dass wir keine Spur von Atmosphäre auf dem Monde finden. (Kohlensäure, die ursprünglich auf dem Mond vorhanden gewesen sein mag, mag im Laufe der Zeiten durch den Verwitterungsprozess absorbiert worden sein).

Wir können jetzt dieselbe Ueberlegung auf die Erdatmosphäre anwenden. Wir wissen aber, dass die Temperatur in den höheren atmosphärischen Schichten viel niedriger als an der Erdoberfläche ist, und dieser Einwand ist Stoneys Ideen entgegengehalten worden. Stoney[1]) weist darauf hin, dass die Menge Helium, die die Quellen zu Tage fördern, etwa 3000mal so gross ist als sie sein könnte, wenn das Helium aus der Luft absorbiert wäre. Wenn es nicht aus der Luft ebenso schnell abströmte, wie es ihr zugeführt wird, so müsste es in weit grösserer Menge darin enthalten sein, als was wir beobachten (etwa ein Milliontel des gesamten Volumens). Wenn gar kein Helium die Erde verliesse, so müsste die Luft 3000mal mehr davon enthalten, als tatsächlich.

Die molekulare Geschwindigkeit des Heliums ist bei 0°C 1,12 km, etwa der zehnte Teil der kritischen Geschwindigkeit der Erdatmosphäre. Die Temperaturbeobachtungen in den oberen Schichten der Erdatmosphäre scheinen darauf hinzudeuten, dass von einer bestimmten Höhe ab die Temperatur nur noch langsam sinkt. Die höchsten Schichten haben wahr-

---

[1]) Stoney, Astrophysical Journal 7, 25 (1898), 9, 1 (1899); 11, 251 u. 357 (1900); Nature 61, 515 (8899).

scheinlich wieder eine höhere Temperatur, in der Nachbarschaft fester Teilchen von kosmischem Staub mag sie, auf der Sonnenseite, sogar bis 50 und 60° C steigen. Selbst bei dieser Temperatur würden die Heliummoleküle sehr langsam aus unserer Atmosphäre entweichen, weniger als 1 cbmm (bei 0° und 76 cm) in einem Jahr, so dass man sie praktisch als an die Erdatmosphäre gebunden betrachten kann. Nach einer Berechnung von Cook[1]) würden bei 5°C im Jahr $10^{-10}$ $cm^3$ Helium — gemessen bei Atmosphärendruck — entweichen. Cook schliesst daraus, dass das Helium entwichen sein muss, als die Erde noch ein Gasball von viel geringerer Dichte und höherer Temperatur als jetzt war, entsprechend etwa der heutigen Beschaffenheit des Jupiter. Dieser Schluss müsste durch eine Untersuchung gestützt werden, die zeigte, dass die ganze Menge Helium, die seit Abschluss jener Periode von den Quellen zu Tage gebracht ist, nicht grösser als die jetzt in der Luft vorhandene Heliummenge gewesen ist.

Stoneys Hypothese bedarf, wie aus diesen Betrachtungen hervorgeht, noch einer weit besseren Durchbildung, als sie jetzt besitzt[2]). Aber sie gibt eine verlockend einfache Erklärung der Tatsache, dass die Dichte der Atmosphären der Himmelskörper im allgemeinen mit ihrer Masse zunimmt. So scheinen der Merkur und die Planetoiden dem Mond darin zu gleichen, dass ihnen eine Atmosphäre fehlt; der Mars hat eine sehr dünne Lufthülle, die Venus etwa die gleiche wie die Erde, und die grossen äusseren Planeten haben sehr dicke Atmosphären. Ihre geringe Dichte macht sogar wahrscheinlich, dass sie ganz aus gasförmiger Masse bestehen, die von Wolken umgeben ist. Die Atmosphäre der Sonne, die über den photosphärischen Wolken liegt, ist mächtiger als die entsprechenden Atmosphären der Planeten.

---

## 10. Kapitel: Chemische Kinetik und Statik.

Früh in der Geschichte der Wissenschaft wurde die Kenntnis erworben, dass verschiedene Säuren eine sehr verschiedene Affinität zur selben Base haben, und in diesem Sinne sagte man, die Schwefelsäure wäre die stärkste Säure, da sie alle anderen Säuren aus ihren Salzen auszutreiben vermag. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts betrachteten es als ihre

[1]) Cook, Nature, **69**, 487 (1904).

[2]) vgl. v. Smoluchowski, Phys. Z. **2**, 307 (1901) nach Rogovsky, Astrophys. Journal **14**, 234 (1901)

Hauptaufgabe, sogenannte „Affinitäts-Tabellen" aufzustellen, in denen die Stoffe, z. B. verschiedene Metalle, Wasserstoff, Kohle, nach ihrer Fähigkeit geordnet waren, einander in Verbindungen, z. B. Oxiden, zu ersetzen. Der zweite Teil der Berzeliusschen Reihe ist eine derartige Tabelle, in der die Metalle nach ihrer Fähigkeit, einander aus ihren Salzlösungen zu verdrängen, geordnet sind.

Der Schwede Bergman fasste die Ansichten der Chemiker des 18. Jahrhunderts zusammen, in einer grossen Anzahl Tafeln hatte er die experimentellen Kenntnisse seines Zeitalters gesammelt und benutzte sie zu allgemeinen Schlüssen. Er führte zwei neue Begriffe ein, den der chemischen Substitution, das ist die Verdrängung einer Substanz durch eine andere, und den der doppelten Zersetzung, das ist der gegenseitige Austausch der Bestandteile zwischen den Verbindungen.

Allgemein gesprochen darf man behaupten, dass Bergmans theoretische Ansichten bis vor kurzer Zeit herrschten. Der Hauptsatz in Bergmans Lehrgebäude ist der, dass die chemischen Prozesse immer vollständig zu Ende gehen, und nicht unvollendet stehen bleiben. Diese Anschauung ist auch die Grundlage der thermochemischen Systeme, unter denen das von Berthelot das am meisten ausgearbeitete ist. Nach Thomsen und Berthelot tritt unter einer Anzahl denkbarer chemischer Umsetzungen stets die ein, die mit der grössten Wärmeentwicklung verknüpft ist.

Es ist merkwürdig, dass Bergman (1783) die chemischen Kräfte als der Schwerkraft gleichartig annahm, und trotzdem sein System aufbaute. Seine physikalischen Kenntnisse waren wohl nicht gründlich genug, als dass er die Unhaltbarkeit seiner Stellung hätte erkennen können. Der französische Physikochemiker Berthollet sah diesen Widerspruch. Wir finden in seinem Werke (1803)[1]) die Idee auseinandergesetzt, dass viele Säuren, die gleichzeitig auf eine ungenügende Menge einer Base einwirken, sie unter sich verteilen, so dass jede sich mit einem Teil der Base verbindet, der ihrer Affinität und relativen Menge entspricht. Es ist sehr zu bedauern, dass er das Aequivalentgewicht als ein Maass für den reziproken Wert der Affinität ansah, statt eine experimentelle Bestimmung derselben zu versuchen. Anstelle dessen machte er die ganz falsche Hypothese, dass alle Säuren gleich stark sind, wenn sie in äquivalenten Mengen zugegen sind. Berthollet betrachtete alle Reaktionen als unvollständig und führte den Begriff des „chemischen Gleichgewichtes" ein. Für das Gleichgewicht in einer Lösung ist es von grosser Bedeutung, ob einer der reagierenden Stoffe sich leicht in gas-

[1]) Berthollet, Untersuchungen über die Gesetze der Verwandschaft. Ostwalds Klassiker. No. 74.

förmigem oder festem Zustand aus der Lösung abscheidet. Die abgeschiedenen Anteile haben keinen Einfluss auf das Gleichgewicht.

Die Chemiker, die Berthollet nachfolgten, waren in theoretischer Denkweise nicht genügend geschult, um seine glänzenden Ideen zu verstehen und weiter zu entwickeln. Doch wirkte Berthollets Zeitgenosse Gay-Lussac in derselben Richtung wie er; er nahm an, dass zwei oder mehr Salze, zusammen in Wasser aufgelöst, gleichzeitig alle möglichen Salze bilden, die durch doppelte Zerlegung aus dem ursprünglichen Salzpaar entstehen können.

Auch Rose liess sich von dem allgemeinen Gedankengange seiner Zeit nicht leiten, sondern hielt an dem Gedanken einer Massenwirkung fest. Er fand, dass die Lösung eines Sulfids freien Schwefelwasserstoff enthält, der durch Kochen entfernt werden kann. Er zeigte auch, dass die Menge des freien Schwefelwasserstoffes mit der Menge des lösenden Wassers wächst. Der Vorgang ist also ein typisches Beispiel chemischer Massenwirkung. Ein anderes Beispiel dieser Wirkung erblickte er in der Verwitterung der Gesteine, z. B. des Feldspates, der durch so schwache Säuren wie Kohlensäure und Wasser zersetzt wird, während man bei der gewöhnlichen Laboratoriumsarbeit die stärksten chemischen Agenzien anwenden muss, um ihn zu zerlegen. Es ist die grosse Masse der Kohlensäure und des Wassers, die aus der Luft während geologischer Zeiträume immer neu zugeführt werden, die diese merkwürdige und für den Ackerbau so wichtige Wirkung hervorbringt. Ferner behandelte Rose die Zerlegung der Antimon-, Wismut- und Quecksilbersalze und zeigte, dass das Wasser hier als Base wirkt und mit den schwachen Basen dieser Salze in Wettbewerb tritt, wobei die Säuren entsprechend den relativen Massen verteilt werden.

Schon im 18. Jahrhundert hatte Marggraf beobachtet, dass der „schwefelsaure Baryt" durch Zusatz eines Alkalikarbonates teilweise in „kohlensauren Baryt" und Alkalisulfat umgewandelt werden kann. Diese Reaktion kann auch, wie man wohl wusste, in entgegengesetzter Richtung durchgeführt werden, derart, dass Alkalisulfat auf Bariumkarbonat einwirkt und Bariumsulfat und Alkalikarbonat entstehen. Dieses Beispiel der Massenwirkung wurde von Dulong und Rose näher studiert, aber erst Malaguti gab die vollständige Erklärung des Vorgangs. Er studierte noch andere ähnliche Umsetzungen, z. B. von $BaHPO_4$ und $K_2CO_3$, $BaCO_3$ und $Na_2CrO_4$. Er bemühte sich zu zeigen, dass das Gleichgewicht unabhängig von der Art ist, wie die Salze gemischt werden, z. B. war das Endergebnis das gleiche, ob er von $BaCO_3$ und $K_2SO_4$ (und einer gegebenen Menge Wasser) ausging, oder von $BaSO_4$ und $K_2CO_3$, vorausgesetzt, dass er äquivalente Mengen anwandte. Malaguti löste auch

zwei Salze, z. B. Kaliumacetat und Bleinitrat, in Wasser auf und fällte sie durch Zusatz von Alkohol. Er fand, dass der Niederschlag bis zu 92% aus dem reziproken System, Kaliumnitrat und Bleiacetat, bestand, in das sich das erste umgewandelt hatte. Löste er die zwei letzten Salze auf und schlug sie nieder, so fand er, dass 9% umgewandelt waren. Offenbar hätte er 8% finden müssen. Dann wäre das Endergebnis vom Ausgangspunkt unabhängig gewesen.

Im Jahre 1853 sprach Malaguti den grundlegenden Gedanken aus, dass das Gleichgewicht darin besteht, dass zwei entgegengesetzte Vorgänge mit derselben Geschwindigkeit verlaufen. Bringen wir z. B. $BaSO_4$ und eine Lösung von $K_2CO_3$ zusammen, so bilden sich zunächst $BaCO_3$ und $K_2SO_4$ mit einer gewissen Geschwindigkeit, aber aus den $K_2SO_4$- und $BaCO_3$-Molekülen wird rückwärts wieder das ursprüngliche System $K_2CO_3$ und $BaSO_4$ gebildet. Die Geschwindigkeit, mit der diese rückläufige Reaktion vor sich geht, nimmt mit der Menge von entstandenem $K_2SO_4$ zu, während gleichzeitig die Geschwindigkeit der Bildung von $K_2SO_4$ und $BaCO_3$ zurückgeht, in dem Maasse, als die Menge der aufbauenden Stoffe sich vermindert. Wenn eine bestimmte Konzentration an $K_2SO_4$ erreicht ist, gehen beide Prozesse im selben Verhältnis vor sich, so dass keine Aenderung mehr eintritt. Es ist das ein „equilibrium mobile," das van't Hoff durch die Formel darstellt:

$$K_2CO_3 + BaSO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + BaCO_3$$

Diese Reaktionen in heterogenen Systemen sind weit schwieriger zu studieren, als solche in homogenen Systemen, denn ihre Geschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge, hängt von vielen Umständen ab: Konvektionsströmen in der Flüssigkeit, dem Zustand des festen Körpers, z. B. seiner Korngrösse, der vorhergehenden Erhitzung, der er etwa unterworfen gewesen ist u. a. m.; ausserdem sind diese Reaktionen im allgemeinen sehr langsam. Schon 1777 hatte Wenzel auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufmerksam gemacht, mit der ein Metall von einer Säure gelöst wird. Er stellte die Hypothese auf, ohne dass er sie experimentell prüfte, dass die Geschwindigkeit der Reaktion der Konzentration der Säure proportional ist. Berthollet hatte ähnliche theoretische Anschauungen, die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion vor sich geht, ist nach ihm proportional der Menge, die zur Erreichung des Gleichgewichtes noch umgesetzt werden muss.

Kurze Zeit vor den Untersuchungen Malagutis hatte schon Wilhelmy[1]) mit grosser Genauigkeit die Umwandlungsgeschwindigkeit

[1]) Vgl. Wilhelmy, Über das Gesetz u. s. w., Ostwalds Klassiker No. 29. Leipzig 1891.

an einem katalytischen Vorgang gemessen, nämlich an der Umwandlung von Rohrzucker und Wasser in Dextrose und Lävulose, nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$$

Der Rohrzucker hat die Eigenschaft, das polarisierte Licht nach rechts zu drehen, während die Mischung von Dextrose und Lävulose nach links dreht. Diese Aenderung des Drehungswinkels war schon lange zur Bestimmung des in einer Lösung enthaltenen Rohrzuckers benutzt worden, mit Hilfe eines „Sacharimeters" benannten Instrumentes. Wilhelmy benutzte das Sacharimeter, um das Fortschreiten dieser Reaktion mit der Zeit zu studieren. (1850). Man kann den Prozess bei hoher Temperatur durchführen, indem man die Zuckerlösung erhitzt, über 100° ev. im Autoklaven, oder auch bei niederer Temperatur unter Zusatz einer Säure. Solche Prozesse, die den Zusatz eines chemischen Reagenzes erfordern, das notwendig ist, damit der Prozess verläuft (bei niederer Temperatur wenigstens), aber bei der Reaktion nicht verbraucht wird, heissen nach Berzelius katalytische Prozesse. In diesem Falle ist das katalysierende Reagenz die Säure.

Wilhelmy nahm an, dass die in der Zeiteinheit bei konstanter Temperatur umgesetzte Menge proportional der in der Lösung vorhandenen Rohrzuckermenge ist. Wenn die Zeit durch t bezeichnet wird, und die umgesetzte Menge Rohrzucker durch x, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$. Diese ist nach Wilhelmy proportional der Menge noch vorhandenen Rohrzuckers, die durch A—x dargestellt werden kann, wenn A die im Anfang vorhandene Rohrzuckermenge bedeutet. Das ergibt die Formel

$$-\frac{dx}{dt} = K\ (A-x),$$

wo K die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion heisst. Integriert ist

$$\log A - \log (A-x) = K_1 t,$$

wo $K_1 = \frac{1}{2{,}3025}\ K$, wenn wir gewöhnliche Logarithmen benutzen. Wilhelmy fand diese Gleichung durch seine Versuchsresultate bestätigt, wie folgendes Beispiel zeigt, das eine Versuchsreihe mit Salpetersäure bei 15° C darstellt.

| A (in Minuten) | A—x | $\log\frac{A}{A-x}$ | $K_1 = \frac{1}{t}\log\frac{A}{A-x}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 65,45 | — | — |
| 45 | 56,95 | 0,0605 | 0,00134 |
| 90 | 49,45 | 0,1217 | 0,00135 |
| 150 | 40,70 | 0,1981 | 0,00132 |
| 210 | 33,70 | 0,2880 | 0,00137 |
| 270 | 26,95 | 0,3851 | 0,00142 |

(A—x) wurde proportional dem in der Beobachtungszeit gefundenen Drehungswinkel gesetzt, vermindert um den Drehungswinkel am Schluss der Reaktion. Wilhelmy konstatierte auch einen grossen Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er studierte HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$ und $H_3PO_4$.

Nach Wilhelmy sind viele derartige Versuche über eine grosse Anzahl von Reaktionen ausgeführt worden und das Wilhelmysche Gesetz ist dabei vollkommen bestätigt worden, besonders von Ostwald, der auch die Hydrolyse des Methylacetats durch verschiedene Säuren untersuchte. Später wurden noch viele andere katalytische Reaktionen studiert, besonders von Ostwald und van't Hoff.

In den Jahren 1862—1863 führten Berthelot und Péan de St. Gilles eine Untersuchung über die Esterbildung aus organischen Säuren und Alkoholen aus. Hier liegt ein sehr interessanter Fall chemischen Gleichgewichtes vor. Wenn z. B. äquivalente Mengen Aethylalkohol und Essigsäure zusammengebracht werden, so verwandeln sie sich zu zwei Dritteln in Aethylacetat und Wasser, und umgekehrt, wenn äquivalente Mengen Aethylacetat und Wasser genügend lange aufeinander einwirken, so wandeln sie sich zu einem Drittel in Alkohol und Säure um. Dies drückt die Gleichung aus

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Der Fortschritt der Reaktion wurde verfolgt, indem die jeweilig vorhandene Säuremenge durch Titration festgestellt wurde. Der Grenzwert, dem der Prozess zustrebt, ist bei verschiedenen Alkoholen und Säuren nahezu derselbe, er schwankte in dreissig verschiedenen Kombinationen nicht mehr als zwischen 61,3 und 72% der angewandten Alkohol- und Säure-Menge. Die Geschwindigkeit der Reaktion erwies sich als abhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe, und die Verfasser kamen zu dem richtigen Schlusse, dass sie — wenigstens im Beginn des Prozesses — dem Produkt der beiden Konzentrationen proportional ist. Als Verdünnungsmittel wurden Benzol und Aceton angewandt. Auch Reaktionen im Gaszustand wurden untersucht.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit tritt stark hervor, so ist sie bei 100° etwa 500 mal grösser als bei 8° C. Andererseits hat der Druck zwischen 1 und 80 Atm. auf die Reaktionen in Flüssigkeiten keinen merklichen Einfluss. Bei Anwendung grösserer Alkoholmengen auf ein Aequivalent Essigsäure wächst die umgesetzte Menge letzteren Stoffes, und wenn der Alkohol fünfzig mal das Aequivalent der Säure beträgt, so ist diese, bei erreichtem Gleichgewicht, praktisch vollständig umgewandelt.

Eine andere Reaktion, bei der zwei Stoffe aufeinander wirken und beide bei der Reaktion verbraucht werden, ist die Verseifung von Aethylacetat durch eine Base, wie Natriumhydroxid. Dieser Prozess ist praktisch unbegrenzt, so dass die ganze Menge entweder des Esters oder des Natriumhydroxides nach der Formel umgesetzt wird.

$$NaOH + CH_3COOC_2H_5 = C_2H_5OH + CH_3COONa.$$

Dieser Vorgang lässt sich durch Titration der noch vorhandenen Basenmenge leicht verfolgen. Er ist zum ersten Mal von Warder[1]) im Jahre 1881 untersucht worden. Die Untersuchung konnte sich nur auf schwache Lösungen (0,05 normal oder weniger) erstrecken, weil nur hier die Reaktion genügend langsam verläuft um messbar zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$ ist proportional der Konzentration der Base (A—x) und der des Esters, die ebenfalls (A—x) beträgt, wenn die Substanzen in äquivalenten Mengen angewandt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher

$$-\frac{dx}{dt} = K\ (A-x)^2$$

wo K die Reaktionskonstante ist, und das ergibt:

$$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = Kt \text{ oder } \frac{x}{A(A-x)} = Kt.$$

Warder fand folgende Werte für A = 16.

| t (Min.) | x | $\frac{x}{A-x}$ | $\frac{x}{t(A-x)} = KA$ |
|---|---|---|---|
| 5 | 5,76 | 0,563 | 0,113 |
| 15 | 9,87 | 1,601 | 0,107 |
| 25 | 11,68 | 2,705 | 0,108 |
| 35 | 12,59 | 3,69 | 0,106 |
| 55 | 13,69 | 5,94 | 0,108 |
| 120 | 14,90 | 13,55 | 0,113 |

Untersuchungen über diesen Prozess sind später in grossem Massstabe von Spohr[2]), mir[3]) und anderen ausgeführt worden.

Diese Reaktion ist ein Beispiel der sogenannten bimolekularen Reaktion, bei der zwei Moleküle aufeinander wirken. Eigentlich ist zwar auch die Zuckerinversion eine bimolekulare Reaktion, weil Wasser durch Anlagerung an den Rohrzucker verbraucht wird, aber das Wasser ist in so grossem Ueberschuss vorhanden, dass seine Menge sich während des

---

[1]) Warder, B. Ber. **14**, 1361 (1881).
[2]) Spohr, Z. f. phys. Ch. **2**, 194 (1888).
[3]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **1**, 110 (1887). **2**, 284 (1888).

Prozesses nicht merklich ändert. Seine Konzentration kann daher als eine Konstante in die Formel eingesetzt werden, die dadurch in die Formel einer sogenannten monomolekularen Reaktion übergeht.

Eine grosse Anzahl bimolekularer Reaktionen sind von Hood[1]) (1878), Ostwald[2]) (1884), Schwab[3]) (1884), van't Hoff[3]) (1884) und anderen studiert worden.

Die Gegenwart neutraler Salze hat einen kleinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in den meisten Fällen einen beschleunigenden, zuweilen aber auch einen verzögernden. Diese Wirkung ist theoretisch noch nicht aufgeklärt.

Im Jahre 1851 studierte Williamson die Reaktion zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure, bei der sich Aethyläther bildet. Die Schwefelsäure wird während des Prozesses nicht verbraucht, er ist also katalytisch. Um die Bildung des Aethyläthers zu erklären, machte Williamson die Annahme, dass sich zunächst ein intermediäres Produkt bildet, nämlich Aethylschwefelsäure, die im weiteren Verlauf Schwefsäure regeneriert, nach der folgenden Gleichung

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$
$$H_2O + 2\,C_2H_5OSO_2OH = C_2H_5OC_2H_5 + 2\,H_2SO_4.$$

Der Vorgang ist also dadurch gekennzeichnet, dass die reagierenden Atomgruppen beständig den Platz wechseln. Analog nahm er an, dass in einer Menge Salzsäure, HCl, ein H-Atom nicht ständig mit demselben Cl-Atom verbunden ist, sondern dass ein fortwährender Austausch stattfindet.

Diese Erklärung durch Zwischenprodukte, die Williamson für die Bildung des Aethyläthers gab, ist für den Mechanismus der katalytischen Prozesse im allgemeinen angenommen worden. Clausius arbeitete 1857 eine Hypothese zur Erklärung der Stromleitung im Elektrolyten aus, die der Williamsonschen Hypothese des Atomaustausches zwischen den Molekülen analog war, indem sie einen beständigen Austausch der Ionen zwischen den Molekülen eines Elektrolyten annahm. Clausius wies darauf hin, dass gleichzeitig wahrscheinlich nur wenige Moleküle ihre Ionen mit den Ionen anderer Moleküle austauschen.

Eine theoretische Arbeit von grösster Wichtigkeit wurde von den norwegischen Forschern Guldberg und Waage[4]) vollbracht, die den Versuch machten, alle Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit und des

---

[1]) Hood, Phil. Mag. (5), **6**, 371 (1878).

[2]) Ostwald, J. f. pr. Ch. **27**, 1 (1884).

[3]) Vgl. van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik, bearb. von Cohen, S. 4—26. (1896).

[4]) Guldberg und Waage, Untersuchungen über d. chem. Affinität. Ostwalds Klassiker No. 104.

chemischen Gleichgewichts theoretisch abzuleiten. (1864, 1867, 1879). Ihre Anschauungsweise war der von Berthollet nahe verwandt, aber sie formulierten die Fragestellung klarer. Wenn zwei Stoffe A und B mit einander reagieren, so ist, bei konstanter Temperatur, die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k C_A C_B$$

wo $C_A$ und $C_B$ die Konzentration der beiden Stoffe bedeuten, und k eine Konstante ist, die mit der Temperatur wächst. Wenn durch die Reaktion zwischen A und B die Substanzen E und F nach der chemischen Gleichung

$$A + B \rightleftharpoons E + F$$

gebildet werden, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, dadurch gekennzeichnet, dass die entgegengesetzten Reaktionen gleiche Geschwindigkeit haben, so dass:

$$k C_A C_B = k_1 C_E C_F$$

Diese Formel gilt für homogenes Gleichgewicht. Wenn sich bei der Reaktion ein fester Körper ausscheidet, wenn z. B. E ein Niederschlag ist, so verhält sich, wie Guldberg und Waage fanden, seine „aktive Masse" $C_E$ wie eine Konstante. Dies ist leicht zu verstehen, denn die reagierende Masse dieses Stoffes ist der gelöste Anteil, und seine Konzentration $C_E$ ist gleich seiner konstanten Löslichkeit. Wenn zwei Stoffe feste Körper sind, wie in dem Gleichgewicht

$$K_2CO_3 + BaSO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + BaCO_3$$

so müssen die Konzentrationen beider konstant gesetzt werden; seien sie B und F, so erhalten wir

$$k C_A B = k_1 C_E F$$

oder:

$$\frac{C_A}{C_E} = \text{Konstante.}$$

Bei der Auflösung eines festen Körpers muss seine „aktive Masse" der angegriffenen Oberfläche proportional gesetzt werden.

Guldberg und Waage haben ihre Schlüsse selbst geprüft, indem sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung eines Metalls in verschiedenen Säuren untersuchten. Sie untersuchten auch die Reaktion zwischen Kalium- oder Natriumkarbonat und Bariumsulfat. Wenn zu Beginn im Liter p Aequivalente Kaliumsulfat und q Aequivalente Kaliumkarbonat gelöst waren, und die Lösung mit Bariumsulfat- und Bariumkarbonatpulver geschüttelt wird, so mögen sich x Aequivalente Kaliumsulfat in Karbonat verwandeln. Dann ist zu erwarten, dass

$$\frac{p-x}{q+x} = \text{Konstant.}$$

Die Analyse der Lösung gab folgende Zahlen:

| p | q | x | $\frac{p-x}{q+x}$ |
|---|---|---|---|
| 200 | 0 | 39,5 | 4,06 |
| 250 | 0 | 50,0 | 4,00 |
| 350 | 0 | 71,9 | 3,87 |
| 250 | 25 | 30,0 | 4,00 |
| 300 | 25 | 40,8 | 3,94 |
| 200 | 50 | 0,5 | 3,95 |
| | | | Mittel 3,97. |

Wie aus den Zahlen sofort ersichtlich, ist am Ende der Reaktion das Verhältnis von Kaliumsulfat (p—x) zu Kaliumkarbonat (q+x) konstant, wie es die Theorie verlangt. Desgleichen erwies sich das Gleichgewicht unabhängig von der relativen Menge des Bariumsulfats und Karbonats, die zu Beginn des Versuchs zugesetzt worden war.

Im Jahre 1868 stellte der dänische Thermochemiker Jul. Thomsen Versuche über das Gleichgewicht in einem homogenen System an. Er benutzte thermochemische Messungen[1]). Wenn wir Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisieren, beide in grosser Verdünnung, ein Grammäquivalent in 1800 g Wasser gelöst, so finden wir eine Wärmeentwicklung von 15 700 cal. p. Grammäquivalent. Wenn wir in derselben Weise ein Grammäquivalent Monochloressigsäure neutralisieren, so finden wir eine Neutralisationswärme von 14 300 cal. Wenn wir nun die Lösung eines Grammäquivalents Schwefelsäure (49 g) mit einer Lösung eines Grammäquivalents Natrium-Monochloracetat (117,5 g) vermischen, müssten wir eine Wärmeentwicklung gleich 15 700 — 14 300 = 1400 cal. beobachten, wenn die Monochloressigsäure von der Schwefelsäure vollständig verdrängt würde. Wenn keine Reaktion stattfindet, wird sich gar keine Wärme entwicklen. In Wirklichkeit erhalten wir einen Wert, der zwischen diesen zwei Extremen liegt, nämlich 1183 cal (= 0,845 . 1400). Das bedeutet, dass die Schwefelsäure zu 84,5% neutralisiert wird, während 15,5% des Natrium-Monochloracetats unangegriffen bleiben. Es herrscht also chemisches Gleichgewicht zwischen 15,5 Aequivalenten Schwefelsäure, 84,5 Natriumsulfat, 84,5 Monochloressigsäure und 15,5 Natriummonochloracetat. Thomsen zog daraus den Schluss, dass die Stärke oder „Avidität" der Schwefelsäure $\frac{84,5}{15,5} = 5,44$ mal grösser als die der Mono-

[1]) Thomsen, Ann. d. Phys. u. Ch. (2), **138**, 65 (1869).

chloressigsäure ist. Er bestimmte die relative Avidität von 17 verschiedenen Säuren.

Anstelle der Neutralisationswärme lassen sich auch andere Eigenschaften, die bei der Neutralisation von Säuren und Basen ihren Wert ändern, zur Bestimmung der relativen Avidität der Säuren und der entsprechenden Grösse bei den Basen verwerten. Ostwald[1]) beobachtete die Volumänderung, die bei der Neutralisation auftritt, und die einfach gemessen werden kann, indem man das spezifische Gewicht folgender Lösungen bestimmt: ein Aequivalent der Säure, gelöst in einem Liter Wasser, ein Grammäquivalent Base, gleichfalls in einem Liter, und ein Grammäquivalent des Salzes, in zwei Litern Wasser gelöst. Eine andere Eigenschaft, die Ostwald[2]) benutzte, war die Molekularrefraktion derselben Lösungen. Mit Hilfe dieser verschiedenen Bestimmungsmethoden sind wir in den Besitz einer grossen Anzahl von Daten gelangt, die sich auf die relativen Aviditäten der Säuren und Basen beziehen.

Die Diskussion dieser Daten wird später bei der Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ihre geeignete Stelle finden. Hier mag die Angabe genügen, dass nach diesen Bestimmungen die chemischen Gleichgewichte, die in den betreffenden Lösungen sich einstellen, die Theorie von Guldberg und Waage erfüllen.

Das klassische Beispiel des Gleichgewichts in homogener Lösung ist das schon erwähnte, von Berthelot und Péan de St. Gilles studierte Gleichgewicht bei der Esterbildung. Sie hatten wie erwähnt gefunden, dass zwischen einem Grammolekül Essigsäure und einem Grammolekül Aethylalkohol Gleichgewicht dann eintritt, wenn sie zu zwei Dritteln in Ester und Wasser übergegangen sind. Das entspricht der Gleichgewichtsformel.

$$4\ (p-x)\ (1-x) = x^2.$$

Darin ist p die Zahl der angewandten Grammoleküle Alkohol, die angewandte Menge Essigsäure ist ein Grammolekül, und x ist die Anzahl umgesetzter Grammoleküle. Ist $p = 1$, so tritt Gleichgewicht ein, wenn $x = \frac{2}{3}$ und $p-x = 1-x = \frac{1}{3}$, welche Werte der Gleichung offenbar genügen.

Im Jahre 1877 berechnete van't Hoff[3]) x mit Hilfe dieser Gleichung für verschiedene Werte von p, und verglich seine Resultate mit den Versuchsresultaten von Berthelot und Péan de St. Gilles.

---

[1]) Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), **16**, 385 (1877).
[2]) Ders., ebenda, **18**, 328 (1878).
[3]) van't Hoff, B. B. **10**, 669 (1877).

Die berechneten Werte, die er so fand, sind in der folgenden Tabelle mit den beobachteten und den entsprechenden Werten von p zusammengestellt

| p | x beob. | x berechn. | p | x beob. | x berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05 | 0,05 | 0,049 | 1,5 | 0,792 | 0,785 |
| 0,18 | 0,171 | 0,171 | 2 | 0,885 | 0,842 |
| 0,28 | 0,226 | 0,232 | 3 | 0,89 | 0,902 |
| 0,33 | 0,293 | 0,311 | 4 | 0,90 | 0,93 |
| 0,50 | 0,422 | 0,423 | 8 | 0,92 | 0,95 |
| 0,67 | 0,529 | 0,528 | 12 | 0,93 | 0,98 |
| 1,0 | 0,670 | 0,667 | 19 | 0,95 | 0,99 |

Abgesehen von den letzten Zahlen ist die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten gut, und im allgemeinen können diese Daten als eine gute Bestätigung des Guldberg-Waageschen Gesetzes gelten.

Kurz nach der Arbeit von Guldberg und Waage veröffentlichte Horstmann[1]) eine theoretische Untersuchung, in der er die Gleichgewichtsgesetze für Gase mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen ableitete. Seine Resultate stimmen mit denen Guldbergs und Waages überein. Das gleiche gilt für seine Resultate, Gleichgewichte mit einer gasförmigen Phase betreffend. In den Jahren 1876—1878 erschienen die denkwürdigen theoretischen Untersuchungen von Willard Gibbs[2]), die jedoch lange ohne Einfluss blieben.

1877 begann Ostwald seine ausgedehnten Untersuchungen über diesen Gegenstand. Er studierte die Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen wie der Inversion des Rohrzuckers, der Verseifung des Methylacetates und der Umwandlung von Acetamid und Wasser durch eine Säure, wobei Essigsäure und das Ammoniaksalz der zugesetzten Säure entstehen[3]). Er bestimmte die Avidität der Säuren im homogenen Gleichgewicht, wie schon erwähnt, und in Verbindung mit einem heterogenen Gleichgewicht studierte er sie mittels der Auflösung des Zinksulfids und Kalziumoxalates[4]). Bei dieser Untersuchung wandte er eine grosse Anzahl (33) Säuren in verschiedenen Konzentrationen an. Er fand stets die gleiche Reihenfolge der Säuren, die aktivsten sind Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Salpeter- und Chlorsäure, sowie einige der Säuren des Schwefels.

---

[1]) Horstmann, B. B. **2**, 137 (1869). **4**, 635 (1871). Ann. d. Ch. u. Pharm. Suppl. **8**, 112 (1870) und **170**, 192 (1893).

[2]) Gibbs, Transactions of the Connecticut Ac. **3**, 1876—1878. Übersetzt von Ostwald, Leipzig 1892.

[3]) Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), **27**, 1, **28**, 449 (1883). **29**, 385 (1884).

[4]) Derselbe, ebenda, **18**, 342 (1878). **19**, 468 (1879). **22**, 251. **23**, 517 (1880). **28**, 494 (1883).

Die verschiedenen Säuren zeigen bei der Rohrzuckerinversion und der Methylacetatverseifung nahezu die gleichen relativen Stärken. So ist z. B. die Stärke der Zitronensäure, mit Hilfe der Rohrzucker-Inversion gemessen, gleich 0,017, mit Hilfe der Methylacetat-Katalyse gemessen ist sie 0,016, wenn in beiden Fällen die Stärke der Salzsäure als Einheit dient.

Was die Bestimmung der relativen Säurestärke aus der Acetamid-Reaktion und der Auflösung schwerlöslicher Salze betrifft, so sind die Verhältnisse hier nicht so einfach wie in den vorigen Fällen. Dies rührt von der Bildung neutraler Salze im Laufe der Reaktion her, wodurch die einfachen Gesetze verdeckt werden. Später, nach Einführung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, liessen sich diese störenden Umstände mit Leichtigkeit durchschauen, wie wir weiter unten sehen werden.

---

## 11. Kapitel: Einfluss von Temperatur und Druck. Dissoziation.

Bei der Besprechung der sogenannten „abnormen" Dampfdichten ist schon die Rede davon gewesen, dass manche Moleküle, z. B. die des Salmiaks, bei erhöhter Temperatur in zwei oder mehr einfachere Moleküle zerfallen. Diesen Vorgang nennt man Dissoziation. Die Gesetze der Dissoziation wurden zuerst von St. Claire Deville erforscht. Die Dissoziation gehört zu den Prozessen, die man als reversibel bezeichnet, d. h. bei Erniedrigung der Temperatur verbinden sich die Dissoziationsprodukte wieder. Zwischen den ursprünglichen Molekülen und ihren Zersetzungsprodukten besteht ein chemisches Gleichgewicht, und die Gesetze dieses Gleichgewichtes können einer thermodynamischen Behandlung unterworfen werden. Diese Forschungen sind für die theoretische Chemie sehr fruchtbringend gewesen, weshalb wir das Dissoziations-Phänomen etwas eingehender betrachten wollen.

Der einfachste Fall der Dissoziation ist der, den die Jodmoleküle darstellen, die bei niedriger Temperatur aus zwei Jodatomen bestehen und bei höherer Temperatur in einfache Atome zerfallen, wie die Molekularbestimmungen von Viktor Meyer[1]) und Crafts[2]) deutlich gezeigt haben. Sie fanden folgende Gasdichten bei Drucken von 0,1, 0,2, 0,3 und 0,4 Atmosphären und der angegebenen Temperatur, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur.

---

[1]) Meyer, B. Ber. 13, 394 (1880).
[2]) Crafts, C. r. 90, 184 (1880).

| Temp. | p = 0,1 | p = 0,2 | p = 0,3 | p = 0,4 |
|---|---|---|---|---|
| 680 | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 |
| 800 | 7,42 | 7,8 | 8,21 | 8,52 |
| 900 | 6,58 | 7,22 | 7,45 | 7,78 |
| 1000 | 5,95 | 6,72 | 6,83 | 7,15 |
| 1100 | 5,40 | 6,00 | 6,24 | 6,44 |
| 1200 | 4,92 | 5,36 | 5,62 | 5,82 |
| 1300 | 4,6 | 4,82 | 5,02 | 5,25 |
| 1400 | 4,5 | 4,54 | 4,73 | 5,0 |
| 1500 | 4,48 | 4,52 | 4,61 | — |

Die Dichte 8,8 entspricht dem Molekulargewicht $J_2 = 254$, die Dichte 4,4 dem vollständigen Zerfall in Moleküle $J = 127$. Bei Temperaturen zwischen 350 und 680° findet keine bestimmbare Dissoziation statt, bei 800° sind bei dem niedrigsten Druck schon beinahe 30% der Moleküle dissoziert, bei den höheren Drucken indessen nur 21,14 und 7%. Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziation rasch zu, bis zu 1200° ist die Zunahme des „Dissoziationsgrades", d. h. des Bruchteils an dissoziierten Molekülen, etwa gleich 15% für einen Temperaturzuwachs von 100°. Bei noch höherer Temperatur sind nicht mehr viel Moleküle übrig, die sich dissozieren könnten, der Dissoziationsgrad wächst daher nur noch langsam mit der Temperatur, und bei etwa 1600° C kann die Dissoziation als praktisch vollkommen angesehen werden.

Wie Horstmann[1]) schon 1869 thermodynamisch abgeleitet hat, muss für das Gleichgewicht nach der Formel

$$J^2 \rightleftharpoons 2J$$

die folgende Gleichung gelten:

(Konzentration d. $J_2$-Mol.) = Konst. × (Konz. d. J-Mol.)$^2$

Diese Beziehung kann aus Guldberg und Waages Gesetz, oder auch aus kinetischen Betrachtungen sehr einfach folgendermassen abgeleitet werden: die Anzahl der $J_2$-Moleküle, die in der Sekunde zerfallen, ist ihrer Konzentration proportional; die Anzahl der $J_2$-Moleküle, die durch den Zusammentritt zweier J-Moleküle rückgebildet werden, ist der Anzahl von Zusammenstössen je zweier J-Moleküle in der Sekunde proportional, und diese Zahl ist, wie leicht zu sehen, dem Quadrat ihrer Konzentration proportional. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, wird die Zahl der $J_2$-Moleküle weder vermehrt noch vermindert, die Anzahl in der Zeiteinheit zerfallender $J_2$-Moleküle muss daher der Anzahl der in derselben Zeit wiedergebildeten $J_2$-Moleküle gleich sein, und daraus folgt die obenstehende Gleichung.

---

[1]) Horstmann, B., Ber. 2,137 (1869).

Aus der Gleichung folgt, dass bei einer Verminderung des Druckes der Dissoziationsgrad wächst. Denn wenn der Druck so weit vermindert wird, dass die Konzentration der J-Moleküle auf ihren halben Wert sinkt, so muss die Konzentration der $J_2$-Moleküle gleichzeitig auf den vierten Teil ihres ursprünglichen Wertes heruntergehen. Mit anderen Worten, die relative Zahl der J-Moleküle oder der Dissoziationsgrad wächst bei der Expansion, wenn die Temperatur konstant bleibt. Wir sehen auch in der oben angeführten Tabelle die relative Dichte mit sinkendem Druck abnehmen.

Das ist ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes. Wenn Gleichgewicht zwischen zwei Systemen von Molekülen — hier $J_2$ und 2J — besteht, von denen das eine — hier 2J — bei gegebenem Druck den grösseren Raum einnimmt, so bringt Druckverminderung eine Verschiebung zu Gunsten dieses Systems hervor. Planck hat für diesen Vorgang folgende Gleichung thermodynamisch abgeleitet:

$$RT \frac{d \ln \text{Konst.}}{dp} = \Delta$$

Hier ist T die absolute Temperatur, R ist 82,9 Atm. p. cm.$^2$, p der Druck in Atmosphären und $\Delta$ ist die Volumänderung in cm$^3$, die bei konstantem Druck auftritt, wenn die Reaktion zwischen soviel Molekülen, wie die Reaktionsgleichung angibt, vor sich geht. ln ist der natürliche Logarithmus und Konst. die Konstante der Gleichgewichts-Gleichung.

Ein analoges Gesetz beherrscht die Veränderung des Gleichgewichts mit der Temperatur, nämlich: Wenn Gleichgewicht zwischen zwei Systemen von Molekülen — hier $J_2$ und 2J — besteht, von denen das eine — hier 2J — aus dem andern unter Wärmeverbrauch gebildet wird, so verschiebt eine Temperatursteigerung das Gleichgewicht zu Gunsten dieses Systems.

Aus thermodynamischen Betrachtungen lässt sich folgende Gleichung — von van't Hoff — ableiten.

$$\frac{d \ln \text{Konst.}}{dt} = -\frac{W}{1{,}99T^2}$$

Hier stellt W die Dissoziationswärme bei konstantem Druck dar, das ist im vorliegenden Falle die Wärmemenge, die bei der Umwandlung eines Grammoleküls (= 254 g) $J_2$ in zwei Moleküle J verbraucht wird. T ist die absolute Temperatur, und $\frac{d \ln \text{Konst.}}{dt}$ ist die Zunahme des natürlichen Logarithmus der Konstante in der oben angeführten Formel, geteilt durch die zugehörige Temperatursteigerung. Mit Hilfe dieser Formel hat

Boltzmann[1]) die Dissoziationswärme eines Grammoleküls $J_2$ zu 28 500 Kalorien berechnet.

Brom verhält sich nach Versuchen von V. Meyer und Langer[2]) dem Jod sehr ähnlich, nur ist die Dissoziation bei derselben Temperatur geringer. Bei 900° ist der Dissoziationsgrad unmerklich, bei 1200° erreicht er 40% und bei Weissglut, bei etwa 1450°C, 75%, alles bei Atmosphärendruck.

Ein anderes Beispiel ist die Dissoziation von $N_2O_4$ in $2NO_2$ bei steigender Temperatur. Es ist von vielen Physikern studiert, wie St. Claire Deville und Troost[3]), A. Naumann[4]), J. W. Gibbs, Horstmann, E. und L. Natanson[5]). Folgende Daten, die für Atmosphärendruck gelten, sind von St. Claire Deville und Troost gegeben.

| Temp. | 26,7 | 39,8 | 49,6 | 60,2 | 70,0 | 80,6 | 90,0 | 100,1 | 111,3 | 121,5 | 135,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dichte | 2,65 | 2,46 | 2,27 | 2,08 | 1,92 | 1,80 | 1,72 | 1,68 | 1,65 | 1,62 | 1,60 |
| Dissoziationsgrad | 20,0 | 29,2 | 40,0 | 52,8 | 65,6 | 76,6 | 84,8 | 89,2 | 92,1 | 96,2 | 98,7 |

Die Dichte von $N_2O_4$ ist 3,18, die von $NO_2$ 1,59. Die Dissoziation ist hier schon bei ziemlich niedriger Temperatur beträchtlich.

Ein anderes System, der Zerfall der Jodwasserstoffsäure (2HJ) in Wasserstoff ($H_2$) und Jod ($J_2$) ist von Hautefeuille und Lemoine untersucht worden. In diesem Fall ändert sich die Zahl der Moleküle bei der Umwandlung nicht, deshalb hat der Druck keinen Einfluss auf das Gleichgewicht, wie Lemoine[6]) bestätigt gefunden hat.

Ein weiteres Beispiel einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation ist das S. 98 besprochene, der Zerfall des Amylenbromhydrats in seine Komponenten, der von Würtz untersucht ist.

Ein Dissoziationsprozess, der seit den entlegensten Zeiten praktisch angewendet worden ist, ist die Kalkbrennerei, bei der Kalziumkarbonat, $CaCO_3$, in Aetzkalk, CaO, und Kohlendioxyd, $CO_2$, zerlegt wird. Dieser Prozess ist von Debray[7]) untersucht worden. Wir haben hier ein heterogenes Gleichgewicht mit zwei festen Phasen ($CaCO_3$ und CaO), und einer gasförmigen Phase ($CO_2$). Das Gleichgewicht in einem homogenen System nennt man gewöhnlich ein homogenes Gleichgewicht, die entsprechende Bezeichnung für das Gleichgewicht in

---

[1]) Boltzmann, Ann. d. Phys. u. Ch. **22**, 68 (1884).

[2]) V. Meyer u. Langer, B. Ber. **15**, 2769 (1882). Vgl. auch Pyrotechnische Untersuchungen, Braunschweig 1885.

[3]) Deville u. Troost, C. r. **64**, 273 (1867).

[4]) Naumann, B. Ber. **11**, 2045 (1878).

[5]) E. u. L. Natansen, Ann. d. Phys. u. Ch. (3) **24**, 454 (1885). **27**, 606 (1888).

[6]) Lemoine, Ann. d. chim. phys. (5), **12**, 145 (1877).

[7]) Debray, C. r. **64**, 603 (1867). Vgl. Le Chatelier, C. r. **102**, 1243 (1886).

einem heterogenen System ist heterogenes Gleichgewicht. Die homogenen Teile eines heterogenen Systems heissen nach Gibbs die Phasen dieses Systems. Beim Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf bei 0° C sind drei Phasen vorhanden, eine feste — Eis —, eine flüssige — Wasser — und eine gasförmige —Wasserdampf. Bei der $CaCO_3$-Spaltung besteht die Gasphase aus nur einer Art von Molekülen, ebenso wie bei der Verdampfung einer Flüssigkeit, z. B. Wasser. Für solche Fälle verlangt die Thermodynamik, dass bei gegebener Temperatur der Druck des Gases (hier $CO_2$) einen bestimmten Wert hat. Bei 440°C ist dieser Druck p unmerklich, bei 610°C erreicht er 4,6 cm, bei 745°C 28,9 bei 865°C 133,3 cm Hg (nach Le Chatelier). Die Thermodynamik lehrt, dass hier

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{W}{1{,}99\, T^2}$$

wo W die Dissoziationswärme ist und T die absolute Temperatur. Eine Berechnung von W aus den Dissoziations-Spannungen bei 745°C und 865°C mit Hilfe dieser Formel ergibt W = 29 300 cal. (29 750 cal. nach Debrays Daten) in sehr guter Uebereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werte von 30 800 cal. (nach Favre und Silbermann).

Genau ebenso verhalten sich die sogenannten „molekularen" Verbindungen von Salzen mit Wasser oder Ammoniak. Debray[1]) untersuchte z. B. den Dampfdruck von $Na_2HPO_4 12H_2O$. Dieser Druck blieb konstant, solange mehr Wasser zugegen war als der Formel $Na_2HPO_4 7H_2O$ entspricht. Wenn die Wassermenge unter diese Grenze sank, so war der Druck viel geringer. $Na_2HPO_4$ kristallisiert bei niedriger Temperatur mit 12 $H_2O$, bei hoher mit $7H_2O$. Folgende Tabelle enthält die Wasserdampfdrucke:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur = | 12,3 | 16,3 | 20,7 | 24,9 | 31,5 | 36,4 | 40,0 |
| $Na_2HPO_4$ + 7 bis 12 $H_2O$ a = | 7,4 | 9,9 | 14,1 | 18,2 | 30,2 | | |
| $Na_2HPO_4$ + 0 bis 7 $H_2O$ b = | 4,8 | 6,9 | 9,4 | 12,9 | 21,3 | 30,5 | 41,2 |
| Wasser c = | 10,64 | 13,77 | 18,13 | 23,38 | 34,33 | 45,13 | 54,86 |
| $\frac{a}{c}$ = | 0,71 | 0,72 | 0,78 | 0,78 | 0,88 | | |
| $\frac{b}{c}$ = | 0,46 | 0,50 | 0,52 | 0,55 | 0,62 | 0,68 | 0,75 |

Wenn ein wasserhaltiger Salzkristall einen höheren Dampfdruck besitzt, als die Wasserdampfspannung in der umgebenden Atmosphäre beträgt, so verliert er sein Kristallwasser; man sagt dann, er verwittert. Andererseits, wenn der Dampfdruck in der Atmosphäre grösser ist als

[1]) Debray, C. r. 66, 194 (1868).

derjenige der gesättigten Lösung des Salzes, so nimmt das Salz Wasser aus der Luft auf und löst sich darin; solche Salze nennt man zerfliesslich.

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, wachsen die relativen Dampfspannungswerte der beiden Salze $Na_2HPO_4 12H_2O$ und $Na_2HPO_4 7H_2O$, verglichen mit dem des reinen Wassers, stetig mit der Temperatur. Bei etwa 52° C würde $\frac{a}{c}$ den Wert 1 erreichen und bei etwa 65° C würde $\frac{b}{c}$ ihn erreichen. Bei höheren Temperaturen würden $\frac{a}{c}$ (von 52° an) und $\frac{b}{c}$ (von 65° an) grösser als 1 sein, d. h. die Salze hätten eine grössere Dampfspannung als Wasser. Brächten wir daher bei Temperaturen über 52° einen $Na_2HPO_4 12H_2O$-Kristall und einen Wassertropfen nahe aneinander, aber ohne dass sie sich berühren, so würde Wasser vom Kristall, wo sein Dampfdruck grösser ist, hinüber zum Wassertropfen destillieren, wo er niedriger ist. Mit anderen Worten, die Kristalle $Na_2HPO_4 12H_2O$ wären über 52° C nicht mehr stabil, sondern müssten unter Wasserverlust in $Na_2HPO_4 7H_2O$ übergehen. (In Wirklichkeit schmelzen sie schon bei 35°C nach Tilden). Ebenso sind die Kristalle des Salzes $Na_2HPO_4 7H_2O$ nur bis 65°C stabil, während oberhalb dieser Temperatur nur das wasserfreie $Na_2HPO_4$ stabil ist.

Dies ist eine allgemeine Eigentümlichkeit der kristallwasserhaltigen Salze. Bei Temperatursteigerung geben sie Feuchtigkeit ab und gehen in Verbindungen mit weniger Kristallwasser über, bis schliesslich das wasserfreie Salz zurückbleibt. Manchmal wird dieser einfache Vorgang dadurch komplizierter, dass die Kristalle schmelzen.

Dies ist nur ein besonderer Fall des Gleichgewichts in „kondensierten Systemen". So bezeichnet van't Hoff Systeme, in denen Lösungen oder Gasgemische nur eine unbeträchtliche Rolle spielen. Ein solches System ist:

$$Na_2SO_4 10H_2O + MgSO_4 7H_2O \rightleftharpoons Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O + 13H_2O$$

krist. Glaubersalz krist. Bittersalz krist. Astrakanit Wasser

Dieses System hat bei 21,5°C einen sogenannten Uebergangspunkt. Unterhalb dieser Temperatur können Glaubersalz und Bittersalz neben ihrer gesättigten Lösung in Wasser zugleich existieren, bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in Astrakanit und Wasser.

Das einfachste solche kondensierte System ist das Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis. Eis ist unterhalb 0°C stabil, flüssiges Wasser oberhalb dieser Temperatur, beides bei gewöhnlichem Druck. Daraus schliessen wir, dass bei Temperaturen unter 0°C der Dampfdruck über Eis niedriger ist als über Wasser, und dass bei höheren Temperaturen

das Gegenteil eintreten müsste — was aber nicht nachgeprüft werden kann, da es uns nicht gelungen ist, was Carnelley einst erreicht zu haben glaubte, Eis über 0°C zu erwärmen. Folgende Zahlen geben den Dampfdruck über Eis und über flüssigem Wasser unter 0°C nach Juhlins, Marvins und Regnaults Messungen[1]).

| | über Eis | | | | über Wasser | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | −30 | −20 | −10 | 0 | −20 | −10 | 0 | +10 | +20 | +30 | +40 | °C |
| Druck | 0,292 | 0,787 | 1,974 | 4,579 | 0,960 | 2,159 | 4,579 | 9,179 | 17,406 | 31,55 | 54,91 | mm. |
| $W_1 : 18$ | 672 | 673 | 666 | | W:18 | 595 | 595 | 592 | 585 | 582 | 580 | cal. |

Nun haben wir für den Dampfdruck $p_1$ über Eis:

$$\frac{d \ln p_1}{dt} = \frac{W_1}{1{,}99 T^2}$$

ln bedeutet den natürlichen Logarithmus. Ebenso gilt für den Dampfdruck p über Wasser

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{W}{1{,}99 T^2}$$

wo $W_1$ und W die Verdampfungswärme eines Grammoleküls (18 g) Eis resp. Wasser ist. W : 18 ist hiernach 593 cal. bei 0° und 584 cal. bei 18°, während Winkelmann 589,5 cal, Dieterici 596,8 cal bei 0°, Thomsen 579 cal bei 18° experimentell gefunden haben.

$$\frac{d \ln \frac{p_1}{p}}{dt} = \frac{W_1 - W}{1{,}99 T^2} = \frac{Q}{1{,}99 T_2}$$

wo $Q = W_1 - W$ die Differenz der Verdampfungswärme von Eis und Wasser ist. Diese Differenz ist offenbar gleich der latenten Schmelzwärme des Eises, denn wir können das Eis auf die Weise verdampfen, dass wir es erst schmelzen und dann das Wasser verdampfen. Die Zahlen von Juhlin stimmen sehr gut mit dieser Theorie. Sie geben für eine Temperatur von −10°C $Q = 664 - 589 = 75$ cal, während verschiedene Experimentatoren den Wert Q kalorimetrisch zu 79,7 cal bei 0° und zu 75 cal. bei −10°C gefunden haben.

Ebenso erhalten wir bei dem Salz $Na_2HPO_4 12H_2O$ für die Verbindungswärme Q, entwickelt bei der Vereinigung von $Na_2HPO_4 11H_2O$ mit einem Molekül Wasser, die Beziehung

$$\frac{Q}{1{,}99 T^2} = \frac{d \ln \frac{a}{c}}{dt}.$$

Die Verbindungswärme Q, die bei der Vereinigung von $Na_2HPO_4$ mit einem Molekül Wasser entwickelt wird, ist gegeben durch

---

[1]) Vgl. Scheel, Verh. phys. Ges. 7, 391 (1905).

$$\frac{Q_1}{1{,}99T^2} = \frac{d \ln \frac{b}{c}}{dt}.$$

Wir finden so $Q = 1575$ cal und $Q_1 = 3105$ cal.

Neuere Bestimmungen von Frowein[1]) geben den berechneten Wert $Q = 2240$. Thomsen hat $Q = 2238$, $Q_1 = 3015$ cal gefunden.

Das Verhalten eines mit Ammoniak verbundenen Salzes mag durch die Untersuchungen von Isambert[2]) über den Dampfdruck von AgCl $3NH_3$ erläutert werden. Sie ergaben:

| Temperatur | 0,3 | 12,9 | 18,8 | 22,6 | 25,3 | 27,9 | 31,0 | 34,2 | 48,5 | 57,0 °C. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck des $NH_3$ | 300 | 500 | 700 | 900 | 1100 | 1300 | 1500 | 1713 | 2414 | 4880 mm. |

Die oben erwähnten Daten von Jarry[3]) ergeben Q-Werte gleich 5824 bezw. 4082 cal für die Dissoziation von $AgCl3NH_3$ und $2AgCl3NH_3$. Diese Daten sind:

| für $AgCl3NH_3$ | | für $2AgCl3NH_3$ | |
|---|---|---|---|
| t | p | t | p |
| —16 | 61 mm | 0 | 12 mm |
| 0 | 262 | 9,4 | 20 |
| 8 | 444 | 13 | 26 |
| 12,6 | 584 | 20 | 50 |
| 15 | 667 | 28 | 84 |
| 18 | 788 | 36,8 | 150 |
| 24 | 1090 | 41,5 | 202 |

Eine grosse Zahl solcher Verbindungen eines Salzes mit Wasser oder Ammoniak sind von Horstmann, Wiedemann, Pareau, Lescoeur, Müller-Erzbach, van't Hoff und seinen Schülern untersucht worden.

Hier berühren wir die schwierige Frage, wie die Moleküle des Ammoniaks oder Wassers in diesen Komplexen gebunden sind. (Vgl. S. ) Untersuchungen der Leitfähigkeit solcher Komplexe in Lösung, wie sie besonders Werner und Miolati[4]) angestellt haben, scheinen zu bewcisen, dass das Ammoniak an das positive Ion gebunden ist. Dies kann dann als ein Ammonium-Derivat angesehen werden.

Wir haben schon einige Fälle des heterogenen Gleichgewichtes betrachtet, bei dem die Stoffe in mehreren Phasen auftreten. Der einfachste Fall solch eines heterogenen Gleichgewichtes ist das zwischen Eis,

---

[1]) Frowein, Z. f. phys. Ch. 1, 362, (1887).

[2]) Isambert, C. r. 66, 1259 (1868).

[3]) vgl. S. 62.

[4]) Werner u. Miolati, Z. f. phys. Ch. 12, 35 (1893). 14, 506 (1894). 21, 225 (1896).

Wasser und dem darüber befindlichen Wasserdampf von 4,6 mm Druck bei 0°C bestehende. Hier bestehen drei Phasen, eine feste (Eis), eine flüssige (Wasser), und eine gasförmige (Dampf). Hierfür hat Gibbs seine Phasenregel aufgestellt: n verschiedene Stoffe, (chemische Körper, einfache oder zusammengesetzte) können n+2 Phasen bilden, die nur an einem einzigen Punkt, d. h. bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur, zusammen existieren können. Diese Regel lässt sich leicht auf folgende Weise ableiten: ein Gas hat die Zustandsgleichung $p = RTc$, die die Beziehungen zwischen seinem Druck p, seiner Temperatur T und seiner Konzentration c ausdrückt. Ebenso haben die Flüssigkeit und der feste Körper ihre Zustandsgleichungen, wenn auch die Gleichungen hier weniger einfach lauten. Wenn die drei Wasser-Phasen nebeneinander existieren, so müssen alle drei Gleichungen erfüllt sein, in die nur drei unabhängige unbekannte Grössen eingehen, nämlich der Druck p, die Temperatur T und die Konzentration c von Dampf, Wasser oder Eis. Diese drei Konzentrationen sind nicht unabhängig voneinander, sondern sobald eine bekannt ist, sind auch die beiden anderen bestimmt. Daher gibt es nur einen Punkt, an dem die drei Phasen koexistieren können, nämlich 0°C und 4,6 mm Druck.

Wenn wir nur zwei Phasen, z. B. Wasser und Dampf, zugegen haben, können wir der einen Variablen jeden Wert erteilen, dann aber sind die beiden anderen gleichfalls festgelegt. So ist bei gegebener Temperatur der Dampfdruck gegeben und die Dichten des Dampfes und Wassers haben gleichfalls eindeutig bestimmte Werte. Bei einer einzigen Phase, z. B. Wasserdampf, können zwei Variable willkürlich bestimmt werden, z. B. Temperatur und Druck, die dritte Variable, die Konzentration, ist dann aber festgelegt. Ihren Wert können wir aus der Zustandgleichung berechnen.

Die Beziehung zwischen der Konzentration eines Stoffes, z. B. des Wassers, in einer Phase, z. B. der Flüssigkeit, und seiner Konzentration in einer zweiten Phase, z. B. dem Dampf, ergibt sich aus einer Gleichung über die Arbeit, die notwendig ist, um eine kleine Menge Wasser aus der einen Phase in die andere zu überführen. Diese Arbeit hängt von der Konzentration ab und wird im Gleichgewicht null.

Wenden wir dieselben Ueberlegungen auf zwei Stoffe an ($n = 2$), z. B. Chlornatrium und Wasser, so haben wir vier unabhängige Veränderliche, nämlich Temperatur, Druck, und die Konzentration jedes der beiden Stoffe in einer der Phasen. Es gilt wieder die Bedingung, dass sich aus der bekannten Konzentration eines Stoffes in einer Phase, z. B. des Salzes in der Flüssigkeit, seine Konzentration in allen Phasen ableiten lässt. $4 = (n+2)$ Phasen können neben einander existieren, aber nur bei

einer Temperatur, hier —21,3°C. Die vier Phasen sind hier Wasserdampf von 0,73 mm Druck, eine Flüssigkeit, die aus 36 Gewichtsteilen Salz und 100 Teilen Wasser besteht, festes Eis und feste Chlornatriumkristalle $NaCl+4H_2O$.

Wenn die Zahl der Phasen vermindert wird, wenn z. B. das feste Salz verschwindet, so ist es möglich, eine der Veränderlichen willkürlich zu wählen, z. B. die Temperatur (zwischen 0° und —21,3°C), dann aber haben die anderen Variablen bestimmte Grössen, die Zusammensetzung der Lösung also und der Druck des gesättigten Dampfes können nur einen einzigen Wert haben. Wenn nur zwei Phasen da sind, z. B. die flüssige und die gasförmige, so können wir zwei Variable, z. B. Temperatur und Konzentration, willkürlich wählen, wodurch dann die beiden anderen, der Druck des Dampfes und seine Konzentration, festgesetzt sind.

Die Gibbssche Phasenregel ist von grossem Werte, wenn es sich darum handelt, die Anzahl möglicher Kombinationen zwischen einer beliebigen Anzahl von Stoffen bei gegebenen äusseren Umständen herauszufinden.

---

## 12. Kapitel: Der osmotische Druck. Allgemeine Gesetze der gelösten Stoffe.

Im Jahre 1883 führte ich eine Untersuchung über die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte aus[1]), die mich zu dem Schluss führte, dass nicht alle Moleküle eines Elektrolyten den elektrischen Strom leiten. Die Moleküle wurden daher in zwei Klassen geteilt, aktive und nicht aktive. Es wurde angenommen, dass bei hoher Verdünnung alle Moleküle in den aktiven Zustand übergehen. Das Maass für die Zahl der elektrisch aktiven Moleküle in der Lösung (einer Säure z. B.) war die Leitfähigkeit.

Nun war die Reihenfolge verschiedener Säuren bezüglich ihrer Stärke, ihrer Fähigkeit also einander aus ihren Salzen zu verdrängen, aus thermochemischen Messungen bekannt. Diese Reihenfolge war ganz die gleiche wie die der Leitfähigkeit in äquivalenten Lösungen. Diese Uebereinstimmung führte mich zu der Annahme, dass chemisch aktive Moleküle identisch mit elektrisch aktiven sind, und dass die Leitfähigkeit der Säuren daher als ein Maass ihrer Stärke betrachtet werden kann. Weiter wurde geschlossen, dass die Geschwindigkeit einer Reaktion, die von

---

[1]) Arrhenius, Bihang till Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar 8, No. 13 u. 14 (1884).

verschiedenen Säuren hervorgebracht wird, der Leitfähigkeit der betreffenden Säure proportional ist. Ich hatte sehr wenige Zahlen, an denen ich dieses Gesetz experimentell bestätigen konnte, aber Ostwald unterzog es bald darauf einer Prüfung an Hand seines reichen Materials an Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit, das er durch Messungen der Leitfähigkeit der angewandten Säuren vervollständigte. Seine Untersuchung ergab eine vollständige Bestätigung des Gesetzes.

Allgemein gesprochen scheint ein gewisser Parallelismus zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Aktivität zu bestehen. Gore[1]) fand, dass reiner Chlorwasserstoff Oxide und Karbonate nicht merklich angreift, er ist auch nahezu ein Nichtleiter der Elektrizität. In denselben Zusammenhang kann die Tatsache gebracht werden, dass konzentrierte Schwefelsäure in Eisengefässen transportiert werden kann, während verdünnte Schwefelsäure Eisen rasch angreift.

Von den aktiven Molekülen der Elektrolyte wurde angenommen, dass sie den Molekülen entsprechen, die nach der Hypothese von Clausius ihre Ionen austauschen.

Im Jahre 1885 veröffentlichte van't Hoff[2]) eine Abhandlung, die die Analogie des gasförmigen und gelösten Zustandes der Materie zum Gegenstand hatte. Vorher war bekannt, dass die Stoffe in sehr verdünnter Lösung Regelmässigkeiten zeigen, die an das Verhalten der Gase erinnern. So finden wir einige allgemeine Bemerkungen in dieser Richtung in den Arbeiten von Horstmann und Jul. Thomsen. Aber van't Hoff war der erste, der klares Licht in diesen Gegenstand brachte.

Raoult[3]) hatte gefunden, dass der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels, in dem verschiedene Stoffe gelöst sind, proportional der Anzahl der in 100 g des Lösungsmittels gelösten Moleküle erniedrigt wird. Er gab folgende Formel als Ausdruck der Erscheinung:

$$dt = 0{,}63n,$$

wo dt die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Celsiusgraden darstellt, und n die Anzahl Gramm-Moleküle ist, die in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind. Bei Wasser erhielt er keine gute Uebereinstimmung zwischen seiner Gleichung und den Versuchen. Van't Hoff zeigte dann, dass Raoults Gleichung nicht richtig ist.

Weiter hatte Raoult[4]) gefunden, dass der Dampfdruck p eines Lösungsmittels auf $p_1$ sinkt, wenn ein Gramm-Molekül einer nicht

---

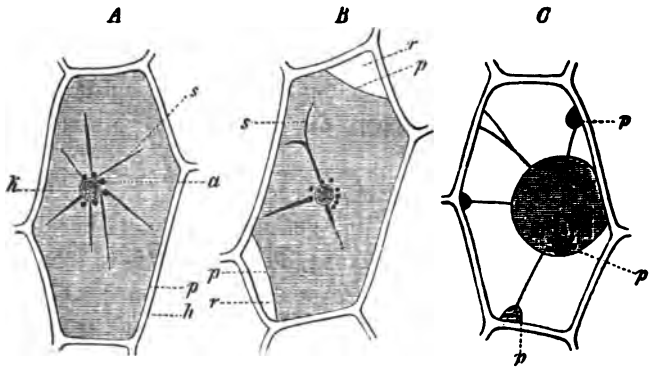
[1]) Gore, J. pr. Ch. **97**, 188.
[2]) van't Hoff, Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar **21** (1885).
[3]) Raoult, C. r. **94**, 1517. **95**, 1030 (1882). A. ch. ph. (5) **28**, 137 (1883).
[4]) Raoult, C. r. **103**, 1125 (1885). **104**, 976 u. 1430 (1887).

flüchtigen Substanz in N Gramm-Molekülen des Lösungsmittels gelöst wird. Diese Grössen sind durch folgendes einfaches Gesetz mit einander verbunden:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{N}$$

Dieses Gesetz erwies sich später als exakt; seine grosse Einfachheit hatte es ermöglicht, dass Raoult es auf rein experimentellem Wege fand.

Guldberg[1]) hatte schon 1870 mit thermodynamischen Ueberlegungen die Beziehung zwischen der Erniedrigung der Dampfspannung und des Gefrierpunktes abgeleitet. Wenn Raoult Guldbergs Arbeit gekannt hätte, so wäre es ihm möglich gewesen, das richtige Gesetz für




In Lösung von geringerem osmotischen Druck. | In Lösung von gleichem osmotischen Druck. | In Lösung von viel grösserem osmotischen Druck. (weitgehende Plasmolyse.)

Fig. 17. Pflanzenzellen nach De Vries.

den Gefrierpunkt abzuleiten. Da er aber mit der vorausgegangenen theoretischen Forschung unbekannt war, stellte er nur fest, dass eine Proportionalität zwischen den zwei Erniedrigungen besteht. (1878). Später fand er auch eine Proportionalität zwischen diesen Erniedrigungen und der Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels, die durch die Auflösung einer nicht flüchtigen Substanz hervorgebracht wird.

Schliesslich hatten die Pflanzen-Physiologen die Aufmerksamkeit auf die Fähigkeit der Zellen gelenkt, reines Wasser aus einer umgebenden schwachen Salzlösung aufzusaugen. Wenn die Lösung einen bestimmten Konzentrationsgrad erreicht, so tritt Gleichgewicht ein und kein Wasser wandert in die Zellen hinein. Die Lösung und der Zellinhalt werden dann als „isotonisch" bezeichnet. Wenn die Lösung noch konzentrierter ist, so

---

[1]) Guldberg, C. r. **70**, 1349 (1870).

tritt Wasser aus der Zelle in die Lösung, das Protoplasma zieht sich zusammen und füllt die umgebende Zellwand nicht mehr aus. (s. Fig. 17 A, B und C). Diese Erscheinungen können unter dem Mikroskop verfolgt werden, besonders gut wenn das Protoplasma mit einem Farbstoff wie z. B. Methylviolett gefärbt ist.

De Vries,[1]) der diese Vorgänge untersuchte, fand, dass eine bestimmte Zelle isotonisch mit Lösungen ist, die im Liter die gleiche Zahl von aus zwei einwertigen Ionen zusammengesetzten Molekülen, wie z. B. Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumchlorid oder Natriumnitrat enthalten. Lösungen von Rohrzucker oder Glyzerin enthalten 1,7 mal mehr Moleküle als die Lösungen binärer Salze, die mit denselben Zellen isotonisch sind. Andererseits haben Salze wie $CaCl_2$, $MgCl_2$, $K_2SO_4$ in äquimolekularen Konzentrationen eine stärkere Wirkung als Salze vom Typus KCl. De Vries wies (1884) auf die Tatsache hin, dass Lösungen, die mit denselben Zellen isosmotisch sind, denselben Gefrierpunkt und Dampfdruck haben.

Donders und Hamburger[2]) machten ähnliche Untersuchungen mit roten Blutkörperchen, wie sie De Vries mit Pflanzenzellen angestellt hatte. Wenn die Lösung, die die roten Blutkörperchen umspült, zu schwach ist, so geben sie ihren Farbstoff, das Hämoglobin, an die Lösung ab. Wenn sie zu stark ist, so schrumpfen die roten Blutkörperchen zusammen und sinken zu Boden. Auf diese Weise bestimmten Donders und Hamburger, welche Lösungen einander entsprechen und erhielten Resultate, die ganz mit denen von De Vries übereinstimmten.

Schon 1867 war es dem deutschen Physiologen Traube[3]) gelungen, künstliche Zellen herzustellen, die die osmotischen Eigenschaften lebender Zellen besassen. Er fand nämlich, an Membranen, die an der Grenze zweier Lösungen ausfallen, z. B. zwischen einer Leim- und einer Gerbsäure, oder zwischen einer Eisenchlorid- und einer Ferrocyankaliumlösung, dass sie für Wasser durchlässig, für viele darin gelöste Stoffe, wie Ferrocyankalium und Chlorbarium undurchlässig sind. Diese Membranen waren recht wenig haltbar. Pfeffer[4]) lagerte deshalb eine Membran von Ferrocyankupfer in eine Tonzelle folgendermassen ein: Er nahm einen porösen einseitig geschlossenen Tonzilinder und liess ihn sich zunächst mit Wasser vollsaugen, bis alle Luft aus den Poren verdrängt

---

[1]) De Vries, Pringsheims Jahrb. 14, 427 (1884).
[2]) Donders und Hamburger, Onderz. Physiol. Lab. Utrecht (3) 9, 26.
[3]) Traube, Arch. f. Anatomie u. Physiologie 1867, 87.
[4]) Vgl. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

war. Dann wurde er mit einer Lösung von Ferrocyankalium gefüllt und in ein Bad von Kupfersulfat gestellt. Die beiden Lösungen diffundierten langsam in die Wandung des Zylinders, und wo sie einander begegneten, fiel eine dünne Haut von kolloidalem Ferrocyankupfer aus. Die Dicke dieser Haut nahm zu, wenn die beiden Lösungen längere Zeit aufeinander einwirkten.

Eine solche Zelle zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit lebenden Zellen. Sie ist semipermeabel, d. h. sie lässt Wasser unbehindert durch, während Salze, Rohrzucker, Glyzerin usw., die in dem Wasser gelöst sind, die Membran aus Ferrocyankupfer nicht durchdringen können. Wenn die Zelle, mit Zuckerlösung gefüllt, in Wasser gestellt wird, so wird das Wasser langsam hineingesogen.

P f e f f e r füllte die Zelle A (s. Fig. 18) mit der zu untersuchenden Lösung, schloss sie dann mit einem Deckel L, in den ein Manometer M eingepasst war, und stellte sie in ein Wasserbad von konstanter Temperatur. Das Wasser drang in die Zelle ein und hob die Quecksilbersäule, die sich in

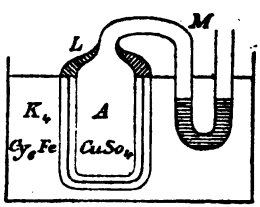



**Fig. 18. Messung des osmotischen Druckes nach Pfeffer.**

dem Manometerrohr befand. Durch Zugiessen von Quecksilber wurde der Druck solange vermehrt, bis ein Punkt erreicht war, bei dem kein Wasser mehr in die Zelle eintrat. Dieser Grenzdruck heisst der o s m o t i s c h e D r u c k der in der Zelle enthaltenen Lösung. Er hält der Tendenz des Wassers, einzudringen, das Gleichgewicht. Wenn er überschritten wird, so wird Wasser aus der Zelle hinausgepresst.

Indem P f e f f e r seine Zelle mit verschiedenen Lösungen von Rohrzucker füllte, beobachtete er die folgenden osmotischen Drucke bei 14°C.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Prozentgehalt an Zucker | c = | 1 | 2 | 2,74 | 4 | 6 | |
| Osmotischer Druck | p = | 535 | 1016 | 1513 | 2082 | 3075 | mm Hg. |
| Quotient | $\frac{p}{c}$ = | 535 | 508 | 554 | 521 | 513 | |

Die Zahlen der letzten Zeile zeigen, dass der osmotische Druck der Konzentration der Lösung nahezu proportional ist, welchen Schluss P f e f f e r aus seinen Versuchen zog.

Er machte auch Versuche mit anderen gelösten Stoffen, so mit Gummi arabicum, Dextrin, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat u. a. m. Für die Lösungen dieser letzten Substanz fand er folgende Werte des osmotischen Druckes:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Prozentgehalt an $KNO_3$ | c = | 0,80 | 1,43 | 3,33 | |
| Osmotischer Druck | b = | 1304 | 2185 | 4368 | mm Hg. |
| Quotient | $\frac{P}{c}$ = | 1630 | 1530 | 1330 | |

In diesem Fall ist der Quotient nicht ganz konstant, sondern sinkt allmählich mit steigendem Druck. Wie Pfeffer zeigte, ist die Ursache davon die, dass die Semipermeabilität der Wand nicht ganz streng ist, besonders bei höherem Drucke. Das Salz durchdringt die Membran allmählich, wenn auch mit viel geringerer Geschwindigkeit als das Wasser. Dasselbe ist auch bei allen anderen solchen Membranen zu beobachten, die Membran aus Ferrocyankupfer ist die beste von allen bisher dargestellten (Berlinerblau, gerbsaurer Leim u. a. m.).[1])

Weiter untersuchte Pfeffer den Einfluss der Temperatur auf die Grösse des osmotischen Druckes. Er fand ihn langsam mit der Temperatur ansteigend, wie folgende Zahlen für einprozentige Rohrzuckerlösung zeigen:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur | 6,8 | 13,5 | 14,2 | 22,0 | 32 | 36 | °C. |
| Osmotischer Druck, beobachtet | 505 | 521 | 531 | 548 | 544 | 567 | mm Hg |
| „ „ berechnet | 505 | 517 | 518 | 232 | 551 | 559 | „ „ |

Die Zahlen der letzten Zeile sind unter der Annahme berechnet, dass der osmotische Druck proportional mit der absoluten Temperatur wächst. Die Daten sind zu wenig zahlreich und zu unsicher, um ein solches Gesetz sicherzustellen; der beobachtete Zuwachs zwischen 6,8 und 36°C ist 1,16 mal gösser als der berechnete.

Die Untersuchungen waren an diesem Punkt angelangt, als De Vries sich an van't Hoff mit der Frage wandte, was seine Meinung über die Natur des osmotischen Druckes wäre. Van't Hoff erkannte die Aehnlichkeit zwischen den Gesetzen des osmotischen Druckes und des Gasdruckes. Das Boyle sche Gesetz besagt, dass der Gasdruck der Konzentration proportional ist, dasselbe Gesetz war von Pfeffer für den osmotischen Druck giltig gefunden worden, solange die Membran für die gelöste Substanz impermeabel war. Ferner wächst der Gasdruck proportional mit der absoluten Temperatur, und der osmotische Druck zeigt ein Anwachsen von derselben Grössenordnung. Es blieb noch die Frage übrig,

---

[1]) Vgl. Morse u. Horn, Am. Ch. J. **26**, 80 (1901). Berkeley u. Hartley, Proc. Roy. Soc. **73**, 436, (1904).

ob auch das Avogadrosche Gesetz auf die osmotischen Erscheinungen anwendbar ist. Eine Rohrzuckerlösung, die ein Gramm Zucker in 99 g Wasser enthält, nimmt einen Raum von 99,7 $cm^3$ ein und übt bei 6,8° C = 279,8° abs. einen Druck von 505 mm Hg aus. Eine Lösung eines Gramm-Moleküls = 342 g Rohrzucker in einem Liter ist 34,1 mal so konzentriert und müsste daher einen Druck von 17 220 mm Hg = 61,5 . 279,8 haben. R ist daher hier 61,5, während es für Sauerstoff 62,39 ist (s. S. 99). Die Uebereinstimmung ist so nahe, dass van't Hoff nach dieser Rechnung nicht zögerte, sein wichtiges Gesetz auszusprechen, das so lautet: Der osmotische Druck einer verdünnten Lösung, die eine bestimmte Menge Substanz gelöst enthält, ist genau so gross, wie der Gasdruck dieser Substanzmenge sein würde, wenn sie bei derselben Temperatur in demselben Volumen gasförmig verteilt wäre.

Aber van't Hoff zeigte auch, wie die Gesetze der anderen Erscheinungen mit dem osmotischen Drucke zusammenhängen, und wie man ihn aus der Erniedrigung des Dampfdrucks und des Gefrierpunkts berechnen kann. Das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckverminderung erwies sich als exakt, für die Depression des Gefrierpunktes dagegen wurde die Gleichung von Raoult durch den folgenden korrekteren Ausdruck ersetzt:

$$dT = \frac{1{,}99}{100} \frac{T^2}{W} n$$

wo dT die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist, T die absolute Temperatur, W die Schmelzwärme von einem Gramm Lösungsmittel und n die Zahl der Gramm-Moleküle der Substanz, die in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind. Eykman[1]) zeigte mittels direkter Versuche, dass die van't Hoffsche Gleichung mit der Erfahrung übereinstimmt, während die Raoultsche oft falsche Resultate gibt. (Vgl. S. 142).

Die Erhöhung des Siedepunktes wird durch dieselbe Gleichung gegeben, nur bedeutet dann W die Verdampfungswärme von einem Gramm Lösungsmittel.

Mit Hilfe dieser Gleichung sind wir imstande, das Molekulargewicht aller Substanzen zu bestimmen, soweit sie in einer Flüssigkeit löslich sind, deren Gefrier- oder Siedepunkt im zugänglichen Temperaturgebiet liegt. Als Beispiel für die Giltigkeit der besprochenen Gesetze mögen die folgenden Zahlen angeführt werden. Es beträgt die relative Dampfdruckverminderung 1 des Aethyläthers (Molekular-Gewicht = 74) bei Lösung eines Gramm-Moleküls = M g einer Substanz in 1000 g Aether nach der Theorie = 0,074. Gefunden ist:

---

[1]) Eykman, Z. f. phys. Ch. 3, 203 (1889).

| | | M | l |
|---|---|---|---|
| Perchloräthan | $C_2Cl_6$ | 237 | 0,071 |
| Methylsalicylat | $C_8H_8O_3$ | 152 | 0,071 |
| Methylazocuminat | $C_{22}H_{26}O_4N_2$ | 382 | 0,068 |
| Cyansäure | CNOH | 43 | 0,070 |
| Benzoësäure | $C_7H_6O_2$ | 122 | 0,071 |
| Trichloressigsäure | $C_2HO_2Cl_3$ | 163,5 | 0,071 |
| Benzaldehyd | $C_7H_6O$ | 106 | 0,072 |
| Kaprylalkohol | $C_8H_{18}O$ | 130 | 0,073 |
| Cyanamid | $CN_2H_2$ | 42 | 0,074 |
| Anilin | $C_6H_7N$ | 93 | 0,071 |
| Quecksilberdiäthyl | $C_4H_{10}Hg$ | 258 | 0,068 |
| Antimontrichlorid | $SbCl_3$ | 228,5 | 0,067 |

Der Durchschnittswert ist 0,071, in recht guter Uebereinstimmung mit dem theoretischen. Solche Durchschnittswerte, berechnet nach Raoult für verschiedene Lösungsmittel, sind in folgender Tabelle gegeben. Ein Gramm-Molekül war in hundert Gramm-Molekülen des Lösungsmittels gelöst; der theoretische Wert ist demnach 0,0100.

| Lösungsmittel | l | Lösungsmittel | l |
|---|---|---|---|
| Wasser | 0,0102 | Jodmethyl | 0,0105 |
| Phosphortrichlorid | 0,0108 | Brommethyl | 0,0109 |
| Schwefelkohlenstoff | 0,0105 | Äthyläther | 0,0096 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 0,0105 | Aceton | 0,0101 |
| Chloroform | 0,0109 | Methylalkohol | 0,0103 |
| Amylen | 0,0106 | Äthylalkohol | 0,0101 |
| Benzol | 0,0106 | Essigsäure | 0,0163 |

Die Abweichungen überschreiten nicht die experimentellen Fehler, ausgenommen bei Essigsäure als Lösungsmittel. Aber diese Ausnahme bestätigt die Regel, denn das Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfzustand bei der Versuchstemperatur ist 1,62 mal so gross, als es sich aus der chemischen Formel berechnet, und die Theorie fordert, dass die molekulare Erniedrigung im selben Verhältnis wächst.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte der molekularen Siedepunktserhöhung R, die ein Gramm-Molekül einer Substanz, gelöst in 100 g Lösungsmittel, hervorruft. Lösungen von Salzen und organischen Säuren sind ausgeschlossen.

| | R beob. | Grenzen | R berechn. |
|---|---|---|---|
| Wasser | 5,0 | 4,8—5,3 | 5,2 |
| Essigsäure | 24,9 | 24,7—25,0 | 25,3 |
| Äthylalkohol | 11,1 | 10,3—11,8 | 11,5 |

| | R beob. | Grenzen | R berechn. |
|---|---|---|---|
| Chloroform | 35,6 | 34,5—36,2 | 36,6 |
| Benzol | 25,5 | 24,4—27,2 | 26,7 |
| Aceton | | 17—18 | 16,7 |
| Äthyläther | | 21—22 | 21,1 |
| Schwefelkohlenstoff | | 22—24 | 23,7 |
| Äthylacetat | | 25—26 | 29,0 |

Die Salze geben eine zu grosse Erhöhung, wenn sie in Wasser, Säuren oder Alkohol gelöst sind. Dies beruht auf der elektrolytischen Dissoziation (vgl. das folgende Kapitel). Die Säuren, in Chloroform, Benzol usw. gelöst, geben zu niedrige Zahlen. Man nimmt deshalb an, dass sie komplexe Moleküle bilden, ebenso wie im Gaszustand.

Was die molekulare Erniedrigung dT des Gefrierpunktes betrifft, so sind hierüber ausserordentlich viele Messungen ausgeführt worden. Ich gebe einige Zahlen von Eykman, die die Ueberlegenheit des van't Hoffschen Gesetzes über die Raoultsche Regel zeigen. Die Werte, die nach diesen beiden Formeln berechnet sind, sind mit H und R bezeichnet und stehen hinter den beobachteten.

| Lösungsmittel | dT beob. | dT(H) | dT (R) |
|---|---|---|---|
| Phenol | 74 | 77 | 58,3 |
| Naphtalin | 69 | 69,4 | 79,4 |
| p. Toluidin | 51 | 49 | 66,3 |
| Diphenylamin | 88 | 98,6 | 104,8 |
| Laurinsäure | 44 | 45,2 | 124 |
| Palmitinsäure | 44 | 44,3 | 158,7 |
| Wasser | 17,7 | 18,6 | 11,3 |
| Benzol | 49,3 | 53 | 49,1 |

Die Zahl dT gibt die Gefrierpunktserniedrigung bei Auflösung eines Gramm-Moleküls in 100 g Lösungsmittel.

Für diese Bestimmungen, die für die Chemie von höchstem Interesse sind, hat Beckmann[1]) besondere Formen von Apparaten konstruiert, die heute in jedem chemischen und physikalischen Laboratorium in Gebrauch sind. Durch Messung der Gefrier- und Siedepunkte sind viel mehr Molekulargewichte bestimmt worden, als mit Hilfe der Dampfdichte-Methode. Alle bestätigen das van't Hoffsche Gesetz, ausgenommen die Elektrolyte und die sogenannten festen Lösungen, auf die wir noch zu sprechen kommen. Wir können heute sagen, dass van't Hoffs Gesetz sich als giltig erwiesen hat, wo es auch angewendet worden ist, und dass es das allgemeinste Gesetz der Materie ist, das wir kennen.

---

[1]) Beckmann, Z. f. phys. Ch. 2, 638 (1888).

Dass der Dampfdruck und der Gefrierpunkt innig mit dem osmotischen Druck zusammenhängen, kann man sich mit Hilfe der Tatsache klar machen, dass ein Vakuum oder Eis als semipermeable Membran betrachtet werden kann. Denn wenn eine Lösung und das reine Lösungsmittel in zwei Bechergläsern nebeneinanderstehen, darüber der gesättigte Dampf, so wird das Lösungsmittel, das im allgemeinen einen höheren Dampfdruck als die Lösung besitzt, zu dieser hinüber destillieren. Wenn der gelöste Körper nicht flüchtig ist, so ist der Raum über den beiden Flüssigkeiten eine semipermeable Membran, durch die das Lösungsmittel hindurchgehen kann, nicht aber der gelöste Stoff. Wenn die gelöste Substanz flüchtig ist, so ist der Raum nicht vollkommen semipermeabel, genau wie nach den Versuchen Pfeffers die Ferrocyankupfer-Membran nicht vollständig impermeabel für das gelöste Kaliumnitrat ist.

Ebenso wollen wir uns vorstellen, dass ein Gefäss reines Wasser und eine wässrige Lösung, vielleicht von Chlornatrium, durch eine Eiswand getrennt enthalte. Wir geben jetzt dem Gefäss eine konstante Temperatur, die zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers und dem niedrigeren Gefrierpunkt der Lösung liegt. Dann friert das Wasser an der einen Seite der Eiswand an, während es auf der anderen Seite abschmilzt, so dass Wasser in die Lösung diffundiert. Durch geeignete Wahl der Temperatur können wir diesen Prozess so regulieren, dass an der einen Seite ebensoviel Eis abschmilzt, wie an der anderen aus dem Wasser nachgeliefert wird. Man kann daher sagen, dass das Eis wie eine semipermeable Membran wirkt, die das Wasser durchlässt, aber die gelöste Substanz (NaCl) zurückhält.

Auch hier stossen wir auf Fälle, in denen die feste Wand gefrorenen Lösungsmittels nicht völlig undurchlässig für den gelösten Stoff ist. Dies ist zu beobachten an Naftalin als Lösungsmittel und $\beta$-Naftol als gelöstem Stoff, oder an Zinn als Lösungsmittel und Antimon als gelöstem Stoff, oder an Benzol als Lösungsmittel und Jod als gelöstem Stoff. Das feste Lösungsmittel enthält dann die gelöste Substanz in homogener Mischung und das ganze kann als eine Lösung des gelösten Stoffes in dem festen Lösungsmittel aufgefasst werden. Von diesem Gesichtspunkte aus hat van't Hoff diese Gemische, die er „feste Lösungen" genannt hat, betrachtet, und dieselben Gesetze wie für flüssige Lösungen für sie abgeleitet, so dass van't Hoffs Gesetz des osmotischen Druckes sich auch auf diese Fälle des festen Zustandes der Materie erstreckt.

Wenn der gelöste Stoff eine messbare Dampfspannung hat, so ist die totale Dampfspannung der Lösung grösser als sie sein würde, wenn der Dampfdruck der gelösten Substanz unmerklich klein wäre. Wir messen die totale Dampfspannung, die beobachtete Dampfdrucker-

niedrigung ist daher kleiner, als sie sich aus dem Raoult schen Gesetz berechnet. Wenn der gelöste Stoff eine im Vergleich mit dem Lösungsmittel hohe Dampfspannung hat, wie z. B. Alkohol, in Wasser gelöst, so kann es vorkommen, dass eine Zunahme des Dampfdrucks statt einer Abnahme beobachtet wird.

Die entsprechende Erscheinung beim Gefrieren einer Lösung ist die, dass ein Teil des gelösten Stoffes in fester Lösung mit ausfriert. Die beobachtete Gefrierpunkts-Eniedrigung ist dann kleiner als das van't Hoff sche Gesetz verlangt, und manchmal kommt es vor, dass der Schmelzpunkt steigt, statt zu sinken.

Diese anscheinenden Ausnahmen von den Gesetzen von van't Hoff und Raoult sind also leicht zu erklären, haben aber wenig Bedeutung, verglichen mit den Abweichungen, die die Elektrolyte — Salze, starke Säuren und Basen — aufweisen. Sie alle geben eine grössere Gefrierpunkts-Erniedrigung als sich nach dem van't Hoff schen Gesetz berechnet. Weder die Annahme der Bildung von festen Lösungen, noch die Annahme, dass die Moleküle sich in der Lösung zu Komplexen zusammenlagern, vermag eine Erklärung zu geben, denn in beiden Fällen müsste die beobachtete Gefrierpunkts-Erniedrigung kleiner als die berechnete sein.

---

## 13. Kapitel. Elektrolytische Dissoziation.

Die gelösten Elektrolyte verhalten sich genau wie die Körper mit zu hohem Dampfdruck, z. B. $NH_4Cl$, deren Verhalten wir durch die Annahme erklärt hatten, dass sie bis zu einem bestimmten Grade dissoziert sind. Wir könnten versuchen, ob sich nicht auch die Ausnahmen vom van't Hoff schen Gesetze durch die Annahme einer partiellen Dissoziation erklären lassen. Wir haben gesehen, dass die Moleküle der Elektrolyte in zwei Arten, inaktive und aktive Moleküle, getrennt gedacht werden können, und dass die letzteren dadurch charakterisiert sind, dass sie ihre Ionen austauschen, was an die Erscheinung der Dissoziation erinnert. Es ist möglich, die Zahl der aktiven Moleküle in einer Lösung, z. B. der normalen Lösung von Chlornatrium, zu berechnen. Zu diesem Zweck vergleichen wir die Leitfähigkeit eines Gramms NaCl in dieser Lösung mit der Leitfähigkeit eines Gramms bei sehr hoher Verdünnung. Der Quotient gibt die relative Anzahl aktiver NaCl-Moleküle an oder, wie wir auch sagen könnten, den Dissoziationsgrad. Dieser Dissoziations-

grad, berechnet aus den Messungen von Kohlrausch,[1]) ergibt sich zu 0,75. Wenn wir diesem Gedankengang folgen, müssen wir also annehmen, dass die 1-normale NaCl-Lösung nur 0,25 Gramm-Moleküle NaCl, dagegen 0,75 Gramm-Moleküle Na und die gleiche Anzahl Gramm-Moleküle Cl, in Summa 1,75 Gramm-Moleküle enthält. Nun ist der Gefrierpunkt einer normalen Lösung nach van't Hoffs Gleichung — 1,85°C. Wir müssen eine Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers (0°C) erwarten, die 1,75mal grösser als die berechnete ist, das ist 1,75(—1,85) = — 3,26°C. Das ist nun genau der Gefrierpunkt einer normalen NaCl-Lösung.

In derselben Weise prüfte ich[2]) (1887) die Lösungen aller Substanzen nach, von denen Raoult den Gefrierpunkt bestimmt hatte und deren Leitfähigkeit bekannt war. Es waren etwa 90 an Zahl. In beinahe allen Fällen fand ich eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen dem

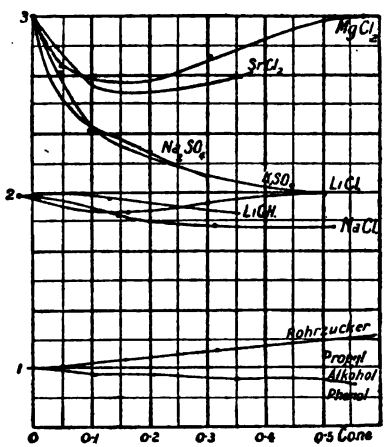



Fig. 19. Molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts.

berechneten und dem beobachteten Wert des Gefrierpunktes und damit schien bewiesen, dass die elektrolytisch leitenden Substanzen in ihren wässrigen Lösungen weitgehend dissoziert sind. In einigen wenigen Fällen, in denen zwischen dem beobachteten Wert des Gefrierpunkts und dem aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Divergenz bestand, nahm ich eine genauere Nachprüfung vor[3]), mit dem Resultat, dass die neuen beobachteten Werte sich dem Gesetz ebenso gut fügten,, wie die aller anderen Lösungen. Dasselbe gilt für die Lösung der Elektrolyte in anderen Lösungsmitteln, soweit sie elektrische Leitfähigkeit zeigen. In Fig. 19

[1]) Kohlrausch, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 6, 1 (1879).
[2]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 631 (1887).
[3]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 2, 491 (1888).

sind einige Werte der molekularen Gefrierpunkts-Depression graphisch dargestellt. Man sieht, dass bei der Konzentration 0 der theoretische Wert erreicht wird.

Nun kann man folgenden Einwand machen: Bei den Körpern, die einen „abnorm" hohen Dampfdruck ausüben, hat es sich zeigen lassen, dass man sie praktisch in ihre Dissoziationsprodukte trennen kann. Warum führt der analoge Versuch bei dissozierten Elektrolyten nicht zu demselben Resultat? Diese Frage wollen wir etwas näher analysieren.

Wenn wir eine Chlornatriumlösung in einem zilindrischen Gefäss mit reinem Wasser überschichten, so werden, wie Kohlrauschs Zahlen für die Leitfähigkeit zeigen, die Chlorionen etwa 1,5 mal schneller als die Natriumionen diffundieren. Wir müssen also erwarten, dass nach einer kurzen Zeit ein kleiner Ueberschuss von Chlorionen oben im Wasser, und ein äquivalenter Ueberschuss von Natriumionen unten in der Lösung vorhanden sein wird. Nun führen die Ionen ihre elektrischen Ladungen mit, so dass oben das Wasser negativ geladen werden muss, die Lösung darunter positiv. Durch diese elektrische Ladung werden die negativen Chlorionen mit einer gewissen Kraft zurückgehalten und die positiven Natriumionen aus der Lösung hinaufgezogen. Wenn wir die Kraft, die die Ionen antreibt, ehe eine elektrische Ladung sich ausgebildet hat, und die auf ihrem osmotischen Druck beruht, F nennen, und die elektrische Kraft A, dann wird die Kraft, die die Chlorionen treibt, durch F—A, und die Kraft, die die Natriumionen treibt, durch F+A dargestellt. Sobald F+A 1,5mal so gross wie F—A ist, werden in der Zeiteinheit ebensoviel Natrium- wie Chlorionen in das Wasser empordringen. Es ist nicht schwer die Menge der Elektrizität und der Chlorionen zu berechnen, die für diesen Effekt erforderlich sind. Man findet, dass in einem zilindrischen Gefäss von 10 cm Höhe und 10 cm Durchmesser der billionste Teil eines Milligramms Chlorionen genügt. Die chemische Analyse wird nie imstande sein, diese Menge zu entdecken, elektrisch dagegen lässt sie sich leicht nachweisen. Eben auf diesem Wege berechnete Nernst[1]) die elektromotorische Kraft von Konzentrationselementen, die aus zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes und zwei unpolarisierbaren Elektroden aufgebaut sind. Die elektromotorische Kraft einiger Konzentrationselemente war schon im Jahre 1881 von Helmholtz[2]) auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen berechnet worden. Nernsts Rechnung stimmt mit der von Helmholtz überein, wenn in den Gleichungen, die den Dampfdruck der Lösungen ent-

[1]) Nernst, Z. f. phys. Ch. 2, 617 (1888). 4, 129 (1889).

[2]) Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Ak. d. Wiss. Juli 1882. Gesammelte Abh. II, 979.

halten, diese Grösse mittels des Raoultschen Gesetzes als eine Funktion der Konzentration ausgedrückt wird. Nernsts theoretische Ableitung hat vor der Helmholtzschen den Vorzug, dass sie sich auf leicht zu handhabende kinetische Vorstellungen gründet. Andererseits ist die Ableitung von Helmholtz für alle Konzentrationen giltig, die Nernstsche nur für verdünnte Lösungen.

Der besprochene Einwand hat wahrscheinlich verhindert, dass die Hypothese des dissozierten Zustandes der Elektrolyte zu der z. B. Valson und Bartoli neigten, schon früher in Aufnahme gekommen ist.

Die kombinierte Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation haben in der kurzen Zeit ihres Bestehens weitausgedehnte Anwendung erfahren. Das ist leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass die Eigenschaften aller nicht zu sehr konzentrierten Lösungen mit Hilfe der Gesetze des osmotischen Druckes behandelt und vorhergesehen werden können, während früher nur die Gase, die eine weit geringere praktische Bedeutung als die Lösungen haben, einer theoretischen Behandlung mit Hilfe ihrer Zustandsgleichungen zugänglich waren. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation bringt die zahlreichen elektrischen Erscheinungen in innigen Zusammenhang mit den allgemeinen Gesetzen der Materie, und mit den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die gleichzeitige Einführung dieser beiden Theorien in die allgemeine Chemie erschloss ein so weites Feld, dass manche Autoren vergassen, dass vor diesen Entdeckungen überhaupt eine theoretische Chemie existiert hatte. Andererseits gab es einige Gelehrte, die fanden, dass die Entwicklung zu geschwind vor sich ging, und die es für möglich hielten, die neuen Ideen zu verwerfen, ohne zu spüren, dass sie folgerichtig auch die anerkannte feste Grundlage fundamentaler Vorstellungen mit aufgeben mussten.

Ich kann hier nur eine ganz kurze Uebersicht über die neuen Gebiete geben, die der theoretischen Forschung durch diese Fortschritte eröffnet wurden[1]).

Die allgemeinste und meistumfassende Folgerung, die sich aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ziehen lässt, ist die, dass die Eigenschaften einer stark verdünnten Lösung eines Elektrolyten additiv sein müssen, d. h. gleich der Summe der Eigenschaften des Lösungsmittels und der verschiedenen Ionen, in die der Elektrolyt zerfallen ist.

Nun ist es wohl bekannt, dass solche additiven Eigenschaften auch in grosser Ausdehnung bei Stoffen gefunden worden sind, die durchaus

[1]) Vgl. die Lehrbücher von Ostwald, Nernst, Arrhenius, Cohen, Jones, Jahn, die Vorlesungen von van't Hoff usw., in welchen die neueren Entwicklungen ausführlich besprochen sind.

nicht als dissoziert angesehen werden können. Z. B. das grundlegende Gesetz der Erhaltung der Materie, das von Lavoisier gefunden ist, besagt nichts anderes, als dass die Masse einer Verbindung genau gleich der Summe der Massen der Bestandteile ist. (Tatsächlich ist die Masse die einzige streng additive Eigenschaft der Materie). Die äusserst genaue Prüfung dieses Gesetzes durch Landolt, der vor einigen Jahren glaubte, einige sehr geringe, aber deswegen nicht weniger wichtige Abweichungen gefunden zu haben, führte schliesslich zu einer vollkommenen Bestätigung der strengen Richtigkeit von Lavoisiers Vorstellung (Vgl. S. 13).

Es gibt andere solche Eigenschaften, die nur annähernd additiv sind, z. B. kann das Molekular-Volumen einer Verbindung als die Summe der Atomvolume ihrer Bestandteile betrachtet werden. Dieses Gesetz wurde von Kopp aufgestellt, der zeigte, dass es für organische Verbindungen sehr nahe erfüllt ist, wenn ihr Volumen beim Siedepunkt zu Grunde gelegt wird, während Schroeder es für analog zusammengesetzte Salze, wie z. B. die Halogenverbindungen der Alkalimetalle, bestätigte. Das Kennzeichen einer additiven Eigenschaft ist, dass der Austausch eines Atoms gegen ein anderes, z. B. von Na gegen K, stets von derselben quantitativen Veränderung der Eigenschaft begleitet ist. Als Beispiel mögen folgende Zahlen dienen, die Schroeder für das Molekularvolumen, d. h. das Volumen eines Gramm-Moleküls bei 20°C gibt.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 37,4 | KBr | 44,3 | KJ | 54,0 | Br — Cl = 6,9 | J — Br = 9,7 |
| NaCl | 27,1 | NaBr | 33,8 | NaJ | 43,5 | „ = 6,7 | „ = 9,5 |
| Diff. | 10,3 | Diff. | 10,5 | Diff. | 10,5 | | |

Hier können die Atomvolume von K und Na offenbar durch zwei Zahlen ausgedrückt werden, die sich um 10,4 Einheiten unterscheiden.

Mit dem Molekularvolumen der Stoffe in wässriger Lösung hängt das spezifische Gewicht der Lösung eng zusammen. Schon vor langer Zeit (1870) hatte Valson[1]) gefunden, dass bei allen Salzen, nicht nur bei analog zusammengesetzten, das spezifische Gewicht der Lösung in Wasser eine additive Eigenschaft der konstituierenden Ionen — er nannte sie Radikale — ist. Dasselbe Gesetz fand er gültig für die Oberflächenspannung der Salzlösungen, welche Eigenschaft später von Röntgen und Schneider[2]) näher erforscht wurde, die die Ergebnisse Valsons bestätigten. Valson selbst war von diesen Regelmässigkeiten so betroffen, dass er die Ansicht aussprach, in diesen Dingen verhielten sich die Salzmoleküle, als wären sie in ihre Ionen („Radikale") dissoziert.

---

[1]) Valson, C. r. **73**, 441 (1871) Ann. d. ch. et phys. (4), **20**, 361 (1870).
[2]) Röntgen u. Schneider, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), **29**, 202 (1886).

Ein lehrreiches Beispiel einer additiven Eigenschaft der Lösungen, bei der die Additivität offenbar der elektrolytischen Dissoziation zuzuschreiben ist, ist die relative Kompressibilität 0,7 normaler Lösungen von verschiedenen Salzen, die von Röntgen und Schneider[1]) gemessen ist. Die Zahlen mögen hier angeführt werden; die Kompressibilität des Wassers ist gleich 1000 Einheiten gesetzt, die scheinbaren relativen Kompressibilitäten bei 18°C sind:

| | H | $\Delta$ | $NH_4$ | $\Delta$ | Li | $\Delta$ | K | $\Delta$ | Na |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| J | — | — | 954 | 14 | 940 | 8 | 932 | 8 | 924 |
| $NO_3$ | 981 | 27 | 954 | 20 | 934 | 4 | 930 | 8 | 922 |
| Br | 981 | 28 | 953 | 19 | 934 | 4 | 930 | 7 | 923 |
| Cl | 974 | 29 | 945 | 17 | 928 | 9 | 919 | 2 | 917 |
| OH | 1000 | (8) | 992 | (97) | 895 | 11 | 884 | 3 | 881 |
| $SO_4$ | 970 | (117) | 853 | (40) | 813 | 9 | 804 | 1 | 803 |
| $CO_3$ | — | — | — | — | — | — | 798 | 1 | 797 |
| Mittel | | 28 | | 18 | | 7 | | 5 | |

In den vertikalen Kolumnen stehen die Kompressibilitäten der verschiedenen Verbindungen desselben positiven Ions untereinander. Unter $\Delta$ sind die Differenzen zwischen zwei benachbarten Kolumnen verzeichnet. Aus elektrischen Messungen weiss man, dass die Wassermoleküle, und bei dieser Konzentration auch die Ammoniakmoleküle, in sehr geringem Grade dissoziert sind (unter 1%), die Schwefelsäure zu etwa 50%, die Sulfate und Karbonate zu ungefähr 60, die anderen Salze zu etwa 75, die anderen Basen zu etwa 80 und die anderen Säuren zu etwa 82%. Die Tabelle zeigt die grösste Annäherung an das additive Schema bei den einwertigen Säuren, ihren Salzen und den Basen, Ammoniak ausgenommen. Die grösste Abweichung vom Mittelwert ist hier 3—4 Einheiten, die mittlere Abweichung ist 2 Einheiten. Weniger vollständig ist die Annäherung bei den Sulfaten und Karbonaten. Die grösste Abweichung ist 22, die mittlere 8 Einheiten. Grosse Abweichungen bestehen bei den übrigen, am wenigsten dissozierten Verbindungen, nämlich $H_2SO_4$, $H_3N$ und $H_2O$, sie betragen 89, 79 und 20 Einheiten.

Analoge Betrachtungen lassen sich über andere Eigenschaften der wässrigen Lösung verschiedener Elektrolyte anstellen, die gemessen worden sind: die molekulare elektrische Leitfähigkeit (Kohlrausch), die innere Reibung (Arrhenius),[2]) die molekulare Refraktion (Gladstone)[3]), die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes

[1]) Röntgen u. Schneider, ebenda, p. 185.
[2]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 285 (1887).
[3]) Gladstone, Phil. Trans. 1868.

(Oudemans)[1]), die magnetische Rotation des polarisierten Lichtes (Perkin[2]) und Jahn)[3]), und der molekulare Magnetismus (G. Wiedemann)[4]).

Die wichtigsten von allen additiven Eigenschaften sind aber die, deren sich die chemische Analyse bedient. Alle Ferrosalze geben die charakteristischen Reaktionen des Ferro-Ions, z. B. werden sie von Alkalikarbonaten und -Hydraten gefällt, sie geben mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag (Turnbulls Blau) usw. Für Ferrocyankalium, das früher als ein Ferrosalz betrachtet wurde, gilt das indessen nicht. Den Grund davon habe ich in meiner Inaugural-Dissertation aus dem Jahre 1883 angegeben: die Ferrocyanide enthalten das positive Ferro-Ion nicht, wenigstens nicht in merklicher Menge. Ein anderes, noch instruktiveres Beispiel ist von Ostwald beigebracht worden. Alle echten Chloride geben einen weissen flockigen Niederschlag mit Lösungen von Silbersalzen (am meisten verwandt wird das Silbernitrat). Man sagte daher früher, dass die Silbersalze Reagenzien auf Chlor sind. Jetzt sagen wir, dass Silberionen Reagenzien auf Chlorionen sind. Diese Formulierung ist besser als die alte, denn weder alle Silbersalze (z. B. Kaliumsilbercyanid und viele andere Silberverbindungen) noch alle Chlorverbindungen (z. B. Kaliumchlorat und viele organische Chloride) geben diese charakteristische Reaktion. Der Versuch gelingt vielmehr nur mit solchen Silber- und Chlorverbindungen, die in messbarem Grade in Silber und Chlorionen zerfallen sind. Diese Ionen müssen, der Theorie nach, in solcher Menge zugegen sein, dass die Menge des nach der Gleichungsformel

$$\overset{+}{\mathrm{Ag}} + \overset{-}{\mathrm{Cl}} \rightleftharpoons \mathrm{AgCl}$$

entstehenden Chlorsilbers grösser ist, als die lösliche Menge dieses Salzes.

Ostwald[5]) hat diese und andere Fragen ausführlich behandelt, und so die allgemeinen Erscheinungen der analytischen Chemie dargestellt, denen früher die exakte wissenschaftliche Begründung fehlte.

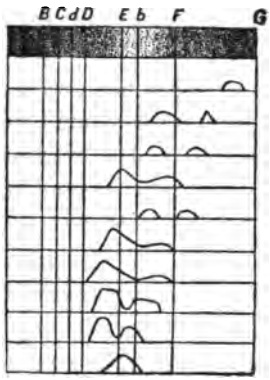
In dieses Kapitel gehören auch die giftigen und heilkräftigen Eigenschaften gewisser Salze, eine Wirkung, die man als eine speziell physiologische Reaktion dieser Salze auffassen kann. So ist es z. B. seit lange bekannt, dass äquivalente Mengen verschiedener Kaliumsalze dieselbe Giftwirkung ausüben — soweit das begleitende negative Ion un-

---

[1]) Oudemans Beibl. 9, 635 (1885).
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. Jahrgänge 1882—1889.
[3]) Jahn, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 43, 280 (1891).
[4]) Wiedemann, Ann. d. Phys. u. Ch. (2), 127, 1 (1865), 135, 177 (1868).
[5]) Vgl. Ostwald, Die wiss. Grundlagen d. anal. Chemie. Leipzig 1904

schädlich ist — und dass äquivalente Mengen verschiedener Chininsalze dieselbe Heilkraft haben. In diesen beiden Fällen kann man ohne einen merklichen Fehler zu begehen, eine vollständige Spaltung der Salze in ihre Ionen annehmen, wenn sie in den Körperflüssigkeiten gelöst sind. In anderen Fällen, bei Quecksilbersalzen z. B., ist die elektrolytische Dissoziation nur klein, und bei den verschiedenen Salzen nicht gleich, selbst bei der grossen Verdünnung noch nicht, in der sie im Körper enthalten sind. Diese Dinge sind vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie aus mit grossem Erfolg behandelt worden, von Krönig und Paul[1]), Kahlenberg[2]), Loeb[3]), Clark[4]) und anderen.

Eine Eigenschaft, die in das Gebiet der Physik gehört, aber vom analysierenden Chemiker viel verwendet wird, ist die Farbe der Lösungen. Sie ist von Ostwald einer gründlichen Untersuchung unterworfen




Fluoreszeïn $H_{12}$
Kaliumsalz $K_2H_{10}$
Dichlorfl. $NaCl_2H_9$
Tetrabromfl. $K_2Br_4H_6$
Tetrajodfl. $J_4H_8$
Tetrajodfl.-Salz $K_2J_4H_8$
Diäthyltetrajodfl. $(C_2H_5)_2J_4H_6$
Tetrabromdichlorfl. $K_2Br_4Cl_2H_4$
Tetrajoddichlorfl. $K_2J_4Cl_2H_4$
Tetrabromdinitrofl. $K_2(NO_2)_2Br_4H_4$

Fig. 20. Absorptions-Spektren von Fluoreszeïn-Derivaten nach W. Vogel.

worden. Zunächst wollen wir verfolgen, wie eine Verbindung, z. B. Fluoreszeïn, $C_{20}H_{12}O_5$, sich verhält, wenn man ihre Wasserstoffatome durch andere Atome, wie Metalle und Halogene, oder durch Atomgruppen, wie $NO_2$, substituiert. Die Kurven der Fig. 20 stellen das Absorptionsspektrum der Lösungen der so entstehenden Verbindungen dar; sie geben Ort und Stärke der Absorptionsbanden. Der Ersatz zweier Wasserstoffatome des Fluoreszeins durch zwei Kaliumatome, d. h. die Bildung eines Kaliumsalzes aus der Säure, verändert das Absorptions-Spektrum voll-

---

[1]) Krönig u. Paul, Z. f. phys. Ch. 21, 414 (1896).

[2]) Kahlenberg u. True, Botanical Gazette Chicago 22, 181 (1896). Ref. Z. f. phys. Ch. 12, 473.

[3]) Loeb, Pflügers Archiv 69, 1 (1897), 71, 457 (1898).

[4]) Clark, Journ. of. phys. chemistry 3, 268 (1899), 5, 298 (1901).

ständig. Anstelle der einen im Blau gelegenen Absorptionsbande der Säure treten beim Salz zwei Absorptionsbanden im blauen und blaugrünen Teile des Spektrums. Eine ähnliche Beobachtung kann am Tetrajodfluoreszein (Eosin) und seinem Kaliumsalz gemacht werden. Die Erklärung ist, dass Fluoreszein sowohl wie Eosin nur in geringem Maasse dissoziert sind, ihre Lösungen geben also das Absorptionsspektrum der wirklichen Verbindung und nicht ihrer negativen Ionen; die Salze dagegen, die sie mit den Alkalimetallen bilden, sind bei der hohen Verdünnung, die bei diesen Untersuchungen angewandt wurde, nahezu vollkommen in ihre Ionen gespalten, und zeigen daher das Spektrum ihres negativen Ions. (Die Ionen der Alkalimetalle haben im sichtbaren Spektralgebiet keine erkennbare Absorption).

Aus der Figur ist ersichtlich, wie das Absorptionsspektrum allgemein, ebenso wie in den beiden diskutierten Fällen, die auffallendsten Aenderungen bei der geringsten chemischen Veränderung der absorbierenden Moleküle erleidet.

Man muss daher nach der alten Anschauungsweise erwarten, dass der Ersatz des Wasserstoffs der Uebermangansäure durch Metall, oder der Ersatz eines negativen Radikals durch ein anderes in den Pararosanilinsalzen, das Aussehen der Absorptionsspektren vollständig verändert. Das ist aber nicht so, wie Ostwald[1]) gezeigt hat. Die Spektren bleiben ganz unverändert, wie die nächsten zwei Figuren 21 und 22 zeigen. Nur bei den Pararosanilinsalzen beobachten wir, dass die Absorption in einigen Fällen merklich schwächer als in anderen ist. Die Abschwächung beruht auf der Hydrolyse der mit schwachen Säuren, z. B. Essig- und Benzoesäure gebildeten Salze.

Die hier angewandten Lösungen waren sehr stark verdünnt, die Permanganatlösungen waren 0,002 und die Lösungen der Pararosanilinsalze waren 0,00017 normal, so dass die elektrolytische Dissoziation der untersuchten Elektrolyte als vollständig angesehen werden kann. Da die anderen Ionen keine Absorption zeigen, so sind die beobachteten Absorptionen bei allen Permanganatlösungen von derselben Menge Permanganation und bei den Lösungen der Pararosanilinsalze, in den Fällen wo keine merkliche Hydrolyse auftritt, von derselben Menge des positiven Pararosanilins verursacht. Die Spektren müssen daher innerhalb jeder dieser beiden Gruppen untereinander identisch sein. Das hat die Beobachtung bestätigt und die vollkommene Aehnlichkeit, die die Spektren in allen ihren Teilen zeigen, kann als Beweis für die Richtigkeit der Dissoziationstheorie benutzt werden.

---

[1]) Ostwald, Z. f. phys. Ch. 9, 579 (1892).

Fig. 21. Absorptionsspektren der Permanganate nach Ostwald.

Fig. 22. Absorptionsspektren der Rosanilin salze nach Ostwald.

1 Lävulinsäure
2 Essigsäure
3 Chlorsäure
4 Benzoësäure
5 Salzsäure
6 Sulfanilsäure
7 Salpetersäure
8 Phtalimidessigs.
9 Buttersäure
10 Phenylpropiols.

Auf dieselbe Weise untersuchte Ostwald noch drei positive und zwölf negative Ionen und erhielt ähnliche Resultate. Seine Arbeit kann daher als einer der überzeugendsten Beweise gelten, dass die Ideen, die zur elektrolytischen Dissoziationstheorie entwickelt worden sind, der Wahrheit entsprechen.

Das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Gasen kann, wie S. 121 auseinandergesetzt, berechnet werden, indem man die Thermodynamik auf die Gasgesetze anwendet. Nach den Untersuchungen van't Hoffs sind diese Gesetze auch auf Lösungen anwendbar, es war daher naheliegend, zu versuchen, ob sich auch das Dissoziations-Gleichgewicht zwischen den undissozierten Molekülen eines Elektrolyten und seinen Ionen so berechnen lässt. Ostwald[1]) fand, dass viele Säuren die Forderungen der Theorie sehr annähernd erfüllen, so dass die Säure HA mit den beiden Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{A}$ folgender Gleichung gehorcht.

$$\text{Konz. von HA} = \text{Konst. (Konz. von } \overset{+}{H} \times \text{Konz. von } \overset{-}{A}\text{)}.$$

Als Beispiel mögen einige Zahlen von van't Hoff angeführt werden, die für Essigsäure bei 14,1°C gelten. In der Tabelle bedeutet v das Volumen, in dem ein Gramm-Molekül (60 g) Essigsäure gelöst ist, a ist der dissozierte Anteil in Prozenten, berechnet aus der Leitfähigkeit (vgl. S. 144), $a_{ber}$ ist dieselbe Menge, nach der letzten Gleichung berechnet, in der K gleich $17{,}8 \cdot 10^{-6}$ gesetzt ist. Die Konzentration der beiden Ionen H und $CH_3CO_2$ ist hier offenbar gleich.

| v | 100a | $100a_{ber}$ |
|---|---|---|
| 0,994 | 0,402 | 0,42 |
| 2,02 | 0,614 | 0,60 |
| 15,9 | 1,66 | 1,67 |
| 18,9 | 1,78 | 1,78 |
| 1500 | 14,7 | 15,0 |
| 3010 | 20,5 | 20,2 |
| 7480 | 30,1 | 30,5 |
| 15000 | 40,8 | 40,1 |
| $\infty$ | 100 | 100 |

Tatsächlich haben die Gesetze des Gleichgewichtes in diesem Zweig der Wissenschaft eine viel weitere und bessere Anwendung gefunden, als im Gebiet der Gase.

Die schwachen Basen, z. B. Ammoniak und seine Derivate, verhalten sich ebenso, wie Bredig[2]) gezeigt hat. Aber die am stärksten

---

[1]) Ostwald, Z. f. phys. Ch. 2, 36 (1888).
[2]) Bredig, Z. f. phys. Ch. 13, 289 (1894).

dissozierten Stoffe, Salze, starke Säuren und Basen, verhalten sich bei weitem nicht so regelmässig. Es ist kein Zweifel, dass sie bei sehr grosser Verdünnung den Gasgesetzen gehorchen, aber schon in 0,01-normalen Lösungen zeigen sich Abweichungen von den einfachen Gesetzen, die dadurch ihren praktischen Wert für die Berechnung verlieren.

Wir haben hier den einfachsten Fall des Gleichgewichts betrachtet, wo die beiden Ionen in derselben Konzentration zugegen sind. Es ist leicht, einen Ueberschuss von dem einen Ion herzustellen, z. B. durch Zusatz eines Acetates zur Essigsäure. Wie aus der letzten Gleichung hervorgeht, wird die Konzentration der H-Ionen in annähernd demselben Verhältnis sinken, wie die Konzentration der Acetationen vermehrt wird, denn in wässrigen verdünnten Lösungen sind beinahe alle Moleküle der Säure nicht dissoziert, d. h. die Konzentration der undissozierten Moleküle bleibt praktisch nahezu konstant. Mit Hilfe katalytischer Prozesse ist es, wie wir gleich sehen werden, möglich, die Konzentration der H-Ionen zu bestimmen. Die Resultate der Beobachtungen zeigten sehr gute Uebereinstimmung mit der Rechnung[1]).

Auch das allgemeine Gleichgewichts-Gesetz zwischen einer beliebigen Anzahl von Elektrolyten lässt sich leicht in derselben Weise ableiten. Ein einfacher Fall dieses allgemeinen Gleichgewichts ist von Thomsen und Ostwald experimentell behandelt worden und betrifft die sogenannte Avidität der Säuren. Es werden äquivalente Mengen zweier Säuren und einer Base gemischt; es stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen den beiden Säuren und den beiden möglichen Salzen ein. Die relativen Mengen der einzelnen Stoffe können nach den S. 122 beschriebenen Methoden bestimmt werden. Das Verhältnis zwischen den beiden gebildeten Salzen wird die relative Avidität der beiden Säuren genannt. Beispiel: 100 $cm^3$ normaler Salpetersäure und die äquivalenten Mengen Dichloressigsäure und Natriumhydroxid werden mit einander gemischt, es bilden sich 0,76 Aequivalente Natriumnitrat und 0,24 Aequivalente Natriumdichloracetat. Die relative Avidität von $HNO_3$ und $CHCl_2COOH$ wird danach angegeben zu $0{,}76 : 0{,}24 = 3{,}17$. Ich gebe hier Messungen von Ostwald, die bei 25° C an normalen Lösungen ausgeführt sind. Zum Vergleich sind die Zahlen angegeben, die aus der Leitfähigkeit der betreffenden Säuren und Salze berechnet sind; die Uebereinstimmung ist befriedigend.

---

[1]) Vgl. Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 5, 1 (1890).

| | | beob. | berechn. |
|---|---|---|---|
| Salpetersäure | : Dichloressigsäure | 0,76 : 0,24 | 0,69 : 0,31 |
| Salzsäure | : „ | 0,74 : 0,26 | 0,69 : 0,31 |
| Trichloressigsäure | : „ | 0,71 : 0,29 | 0,69 : 0,31 |
| Dichloressigsäure | : Milchsäure | 0,91 : 0,09 | 0,95 : 0,05 |
| Trichloressigsäure | : Monochloressigsäure | 0,92 : 0,08 | 0,91 : 0,09 |
| „ | : Ameisensäure | 0,97 : 0,03 | 0,92 : 0,08 |
| Ameisensäure | : Milchsäure | 0,54 : 0,46 | 0,56 : 0,44 |
| „ | : Essigsäure | 0,76 : 0,24 | 0,75 : 0,25 |
| „ | : Buttersäure | 0,80 : 0,20 | 0,79 : 0,21 |
| „ | : Isobuttersäure | 0,79 : 0,21 | 0,79 : 0,21 |
| „ | : Propionsäure | 0,81 : 0,19 | 0,80 : 0,20 |
| „ | : Glykolsäure | 0,44 : 0,56 | 0,53 : 0,47 |
| Essigsäure | : Buttersäure | 0,53 : 0,47 | 0,54 : 0,46 |
| „ | : Isobuttersäure | 0,53 : 0,47 | 0,54 : 0,46 |

Die Theorie führt zu dem Ergebnis, dass die Aviditäten zweier Säuren im selben Verhältnis zu einander stehen müssen, wie ihre Leitfähigkeiten bei gleichem Verdünnungsgrad.

Beim Gleichgewicht können feste Stoffe ausfallen; wenn das der Fall ist, so beziehen wir nur die gelösten Anteile in unsere Betrachtung ein. (Vgl. S. 121). Es wird das z. B. dann geschehen, wenn eines der undissozierten Salze sehr wenig löslich ist, wie Silberchlorid. (Vgl. S. 150). Van't Hoff[1]), Nernst[2]), Noyes[3]) und andere haben diese Frage untersucht und Uebereinstimmung zwischen den Voraussagungen der Theorie und dem Versuch gefunden.

Im Haushalt der Natur ist der wichtigste Elektrolyt das Wasser, das sowohl als eine sehr schwache Säure betrachtet werden kann, denn es enthält $\overset{+}{H}$-Ionen, wie auch als eine sehr schwache Base, denn es enthält $\overset{-}{OH}$-Ionen. Infolgedessen verdrängt es sowohl schwache Säuren wie schwache Basen teilweise aus ihren Salzen, eine Erscheinung, die als Hydrolyse bezeichnet wird. Im Meereswasser sind Karbonate partiell hydrolysiert, in den Flüssigkeiten des tierischen Körpers Karbonate, Phosphate und Albuminate, im Wasser der Flüsse, das den Erdboden ausgewaschen hat, sowie im Magma der inneren Erdschichten Karbonate und Silikate. Diese interessanten Fragen sind von Bodländer[4]), Sjö-

[1]) van't Hoff u. Reicher, Z. f. phys. Ch. 3, 484 (1889).
[2]) Nernst, Z. f. phys. Ch. 4, 372 (1889).
[3]) Noyes, Z. f. phys. Ch. Jahrgänge 1890—1895.
[4]) Bodländer, Z. f. phys. Ch. 7, 358 (1891).

qvist[1]), mir[2]) und anderen untersucht worden, wobei die Begriffe der elektrolytischen Dissoziations-Theorie mit vielem Nutzen zu ihrer Aufklärung angewandt wurden.

Die Salze starker Säuren und starker Basen sind praktisch gar nicht hydrolysiert. In stark verdünnten Lösungen sind die starken Säuren vom Typus HA praktisch vollkommen in ihre Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{A}$ gespalten ebenso die starken Basen XOH praktisch vollkommen in die Ionen $\overset{+}{X}$ und $\overset{-}{OH}$. Wenn eine sehr verdünnte starke Säure mit der äquivalenten Menge einen sehr verdünnten starken Base gemischt wird, so gilt folgende Reaktionsgleichung:

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{A} + \overset{+}{X} + \overset{-}{OH} = \overset{+}{X} + \overset{-}{A} + H_2O.$$

Die beiden Symbole $\overset{+}{X}$ und $\overset{-}{A}$ stellen zusammen das Salz dar, das bei starker Verdünnung vollständig dissoziert ist. Die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base besteht also in der Bildung von Wasser aus seinen Teilionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$. Der Prozess ist von der Natur der angewandten Säure und Base unabhängig, daher entwickelt sich bei der Neutralisation starker Säuren mit starken Basen immer dieselbe Wärmemenge von 13 5000 cal. bei 18°C, wie Jul. Thomsen[3]) gefunden hat. Dieses wichtige Gesetz der Thermochemie hat durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation seine Erklärung gefunden.

Wenn die Säure und Base, die zur Neutralisation gedient haben, nicht vollständig dissoziert sind, so ist die Neutralisationswärme gleich der Bildungswärme des Wassers (13 500 cal. bei 18°C), vermindert um die Wärmemenge, die verbraucht wird, um den undissozierten Anteil der Säure und Base zu dissozieren. Diese Wärmemenge kann mit Hilfe der S. 127 gegebenen Formel, die van't Hoff abgeleitet hat, aus der Veränderung berechnet werden, die die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung der Base und Säure mit der Temperatur erleidet. Ich führte die nötigen Messungen aus[4]), und berechnete darnach die Neutralisationswärme verschiedener Säuren mit Natriumhydroxyd. Die so be-

---

[1]) Sjöqvist, Skand. Archiv f. Physiologie 5, 317 (1895).

[2]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 5, 19 (1890). 13, 407 (1894).

[3]) Thomsen, vgl. besonders J. f. pr. Ch. (2), 13, 241 (1876). Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882, Bd. I.

[4]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 4, 96 (1889).

rechneten Werte verglich ich mit Jul. Thomsens bei 21,5°C beobachteten Werten. Die Vergleichung ergab:

| | Neutralisationswärme | |
|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet |
| Chlorwasserstoff-Säure | 13447 | 13740 |
| Bromwasserstoff- „ | 13525 | 13750 |
| Salpeter- „ | 13550 | 13680 |
| Essig- „ | 13263 | 13400 |
| Propion- „ | 13598 | 13480 |
| Butter- „ | 13957 | 13800 |
| Bernstein- „ | 12430 | 12400 |
| Dichloressig- „ | 14930 | 14830 |
| Phosphor- „ | 14959 | 14830 |
| Unterphosphorige- „ | 15409 | 15160 |
| Fluorwasserstoff- „ | 16320 | 16270 |

Bei der Neutralisation einer Säure mit einer Base beobachtet man auch eine Vermehrung des Volumens. Ostwald hat experimentelle Bestimmungen dieser Vermehrung, des sogenannten „Neutralisations-Volumens" gemacht. Wie die Theorie verlangt, ergab sich dieses Volumen gleich bei der Neutralisation aller starker Säuren mit starken Basen bei hoher Verdünnung, und zwar beträgt es 19,6 $cm^3$ per Gramm-Aequivalent. Zum Beispiel wurden für die folgenden Säuren die Neutralisations-Volumen gefunden:

| | Neutralisation mit | |
|---|---|---|
| | KOH | NaOH |
| Salpetersäure $HNO_3$ | 20,0 | 19,8 |
| Chlorwasserstoffsäure HCl | 19,5 | 19,2 |
| Bromwasserstoffsäure HBr | 19,6 | 19,3 |
| Jodwasserstoffsäure HJ | 19,8 | 19,5 |

Die vorhandenen kleinen Unterschiede erklären sich zum Teil aus der unvollständigen elektrolytischen Dissoziation der benutzten Elektrolyte, zum Teil aus Versuchsfehlern.

Bei der Neutralisation schwacher Säuren mit KOH und NaOH fand Ostwald sehr verschiedene Werte. Sie müssten berechnet werden können, wenn uns die Volumänderung bekannt wäre, die bei der elektrolytischen Dissoziation der undissozierten Moleküle dieser Säuren entsteht. Diese Volumänderung ist nicht direkt messbar, aber sie lässt sich aus der Aenderung der Leitfähigkeit mit dem Drucke berechnen, die Planck[1]) thermodynamisch abgeleitet hat. (Vgl. S. 127). Fanjung[2]) be-

[1]) Planck, Ann. d. Ph. u. Ch. (3), **32**, 494 (1887).
[2]) Fanjung, Z. f. phys. Ch. **14**, 673 (1894).

stimmte experimentell die Leitfähigkeit verschiedener Säuren bei verschiedenen Drucken zwischen 1 und 500 Atm. und berechnete aus seinen Zahlen das Neutralisations-Volumen folgender schwacher Säuren: (Die berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle verglichen mit dem Mittel der von Ostwald an KOH und NaOH experimentell gefundenen Werte).

| | Neutralisations-Volumen | |
|---|---|---|
| | beob. (Ostwald) | berechn. (Fanjung) |
| Ameisen-Säure | 7,7 cm³ | 8,7 cm³ |
| Essig- „ | 10,5 | 10,6 |
| Propion- „ | 12,2 | 12,4 |
| Butter- „ | 13,1 | 13,4 |
| Isobutter- „ | 13,8 | 13,3 |
| Milch- „ | 11,8 | 12,1 |
| Bernstein- „ | 11,8 | 11,2 |
| Maleïn- „ | 11,4 | 10,3 |

Die Uebereinstimmung ist befriedigend.

Wenn wir die Aenderung der Leitfähigkeit des Wassers mit der Temperatur kennen würden, so könnten wir, in analoger Weise, mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung, die Dissoziationswärme des Wassers bei der Spaltung in seine Ionen H und OH berechnen, die mit entgegengesetztem Zeichen gleich der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen in grosser Verdünnung ist. Solche Bestimmungen der Leitfähigkeit sind von Kohlrausch und Heydweiller[1]) gemacht worden, und ihre beobachteten Werte haben sie mit den Werten verglichen, die aus der Dissoziationswärme des Wassers berechnet waren. Dabei wurden Thomsens Messungen der Neutralisationswärme zu Grunde gelegt. Dieselbe ändert sich in der Weise mit der Temperatur, dass sie innerhalb des untersuchten Gebietes von —2° C bis +50° C der absoluten Temperatur annähernd umgekehrt proportional ist. Kohlrausch und Heydweiller geben folgende Zahlen für die spezifische Leitfähigkeit k des Wassers, multipliziert mit $10^6$:

| Temp. | $10^6$ k beob. | $10^6$ k berechn. |
|---|---|---|
| —2 | 0,0107 | 0,0103 |
| +4°C | 0,0162 | 0,0158 |
| 10 | 0,0238 | 0,0236 |
| 18 | 0,0386 | 0,0386 |
| 26 | 0,0606 | 0,0601 |
| 34 | 0,0890 | 0,0901 |
| 42 | 0,1294 | 0,1305 |
| 50 | 0,1807 | 0,1839 |

[1]) Kohlrausch u. Heydweiller, ebenda, 14, 317 (1894).

Die Uebereinstimmung ist so vorzüglich, dass die Verfasser ihre Untersuchungen als „die schlagendste Bestätigung" für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ansehen. Der Dissoziationsgrad des Wassers ist ausserordentlich klein, bei 0° sind nur $0{,}35 \cdot 10^{-7}$, bei 25° C nur $1{,}04 \cdot 10^{-7}$ und noch bei 50° C nur $2{,}48 \cdot 10^{-7}$ Grammionen Wasserstoff (H) und Hydroxyl (OH) in einem Liter Wasser enthalten. Für die meisten Zwecke, so bei der Berechnung der Neutralisationswärme, können wir daher ohne merklichen Fehler den dissozierten Anteil des Wassers vernachlässigen.

Die elektrolytische Dissoziation des Wassers ist indirekt auf drei verschiedenen Wegen bestimmt worden, nämlich aus der Hydrolyse der Salze (Avidität des Wassers) von mir[1]), mit Hilfe der elektromotorischen Kraft verschiedener galvanischer Ketten aus Säuren und Basen (Ostwald)[2]), und aus der katalytischen Wirkung des Wassers bei der Methylacetat-Spaltung. (Wys)[3]). Diese verschiedenen Methoden geben Werte, die mit den Messungen von Kohlrausch und Heydweiller gut übereinstimmen. Die Theorie wird also durch alle diese verschiedenartigen Messungen bestätigt.

Schon früh (1883)[4]) zeigte ich theoretisch, wie die katalytische Wirkung verschiedener Säuren von ihrer Stärke abhängt. „Stärke der Säure" ist nur ein anderer Ausdruck für die Menge der H-Ionen, die in einem gegebenen Volumen enthalten sind. Wir können daher erwarten, dass die katalytische Wirkung, z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion, der Konzentration der anwesenden Wasserstoffionen proportional ist. Dies ist wirklich der Fall, wie ich zeigen konnte, wenn für die sogenannte Salzwirkung eine kleine Korrektion angebracht wird. Folgende Zahlen erhielt ich:

| Säure | | Konzentration (mol-normal) | Inversions-Geschwindigkeit beob. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | HCl | 0,5 | 20,5 | 20,1 |
| „ | „ | 0,1 | 3,34 | 3,41 |
| „ | „ | 0,01 | 0,317 | 0,318 |
| Bromwasserstoffsäure | HBr | 0,5 | 22,3 | 22,2 |
| „ | „ | 0,1 | 3,41 | 3,50 |
| „ | „ | 0,01 | 0,318 | 0,324 |

[1]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 11, 821 (1893).
[2]) Ostwald, ebenda, 11, 521.
[3]) Wys, ebenda, 11, 492. 12, 514.
[4]) Arrhenius, Bihang t. Sv. Vet.-Ak. H. 8, 14.

| Säure | | Konzentration (mol-normal) | Inversions-Geschwindigkeit beob. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | $H_2SO_4$ | 0,25 | 10,7 | 11,1 |
| „ | „ | 0,05 | 2,08 | 2,09 |
| „ | „ | 0,005 | 0,265 | 0,256 |
| Ameisensäure | HCOOH | 1,5 | 0,332 | 0,345 |
| „ | „ | 0,1 | 0,135 | 0,134 |
| „ | „ | 0,01 | 0,0372 | 0,0360 |
| Essigsäure | $CH_3COOH$ | 0,5 | 0,1005 | 0,1005 |
| „ | „ | 0,1 | 0,0430 | 0,0409 |
| Propionsäure | $C_2H_5COOH$ | 0,5 | 0,0771 | 0,0750 |
| „ | „ | 0,1 | 0,0341 | 0,0325 |
| „ | „ | 0,01 | 0,0097 | 0,0095 |
| Buttersäure | $C_3H_7COOH$ | 0,5 | 0,0791 | 0,0749 |
| „ | „ | 0,1 | 0,0362 | 0,0355 |
| „ | „ | 0,01 | 0,0100 | 0,0095 |
| Bernsteinsäure | $C_2H_4(COOH)_2$ | 0,25 | 0,1210 | 0,1280 |
| „ | „ | 0,05 | 0,0536 | 0,0531 |
| „ | „ | 0,005 | 0,0202 | 0,0190 |

Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind Bestimmungen von Ostwald bei 25°C, die anderen aus seinen späteren Bestimmungen der Leitfähigkeit der verschiedenen Säuren berechnet. Die Uebereinstimmung ist innerhalb der Beobachtungsfehler vollkommen.

Die Hydroxylionen üben ebenfalls in vielen Fällen einen katalytischen Einfluss aus. So werden die Ester (z. B. Aethylacetat) von den Hydroxylionen nach folgender Gleichung verseift:

$$\overline{OH} + C_2H_5(CH_3COO) = C_2H_5OH + (\overline{CH_3COO}).$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist der Anzahl anwesender OH-Ionen proportional. Reicher[1]) fand bei 9,4°C mit den starken Basen in 0,025 normaler Lösung folgende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit:

KOH 2,30 NaOH 2,31 $Ca(OH)_2$ 2,29 $Sr(OH)_2$ 2,20 $Ba(OH)_2$ 2,14

während Ammoniak nur 0,011 gab. Die starken Basen sind bei grosser Verdünnung nahezu vollständig in ihre Ionen dissoziert, die einwertigen Basen etwas mehr als die zweiwertigen. In Uebereinstimmung hiermit geben alle starken Basen nahezu dieselbe Konstante, die einwertigen zeigen einen etwas höheren Wert als die zweiwertigen. Die Zahl 0,011 für Ammoniak sinkt unter den theoretischen Wert 0,026 durch die

[1]) Reicher, Ann. d. Ch. u. Pharm. 228, 275.

Wirkung der Ammoniumionen des während des Vorgangs gebildeten Salzes (vgl. S. 153), wie ich durch eine genauere Untersuchung gezeigt habe[1]).

Eine der wichtigsten Anwendungen der elektrolytischen Dissoziations-Theorie verdankt man Nernst[2]), nämlich die Berechnung der Diffusions-Geschwindigkeit. Nach van't Hoffs Anschauungen beruht die Diffusion auf den Unterschieden des osmotischen Druckes der Ionen in Lösungen verschiedener Konzentration. Wenn wir die Reibung kennen, die die Ionen bei der Bewegung im umgebenden Wasser erleiden, müssen wir also die Diffusionskoeffizienten berechnen können, da uns die Theorie van't Hoffs und die elektrolytische Dissoziationstheorie die Gesetze des osmotischen Druckes in Salzlösungen übersehen lassen. Aus elektrischen Messungen, von Kohlrausch und anderen, die die Leitfähigkeit von Lösungen bestimmten, kennen wir nun die Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen unter dem Einfluss bekannter elektrischer Kräfte bewegen, und aus diesen Versuchen berechnete schon Kohlrausch die Reibung der Ionen im Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Nernst brauchte nur den Quotienten zu bilden, aus dem osmotischen Druck und der Summe der Reibungen der beiden Ionen des betreffenden Salzes, so erhielt er den Diffusionskoeffizienten dieses Salzes bei äusserster Verdünnung. Die experimentellen Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten beziehen sich nicht auf so stark verdünnte Lösungen, so dass eine gewisse Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten vorhanden ist; die berechneten sind im allgemeinen etwas höher. So z. B. sind die beobachteten und berechneten Werte bei 18°C für HCl 2,30 und 2,43, KOH 1,35 und 2,07, NaCl 1,08 und 1,17, LiCl 0,99 und 0,99. Die Uebereinstimmung ist so gut wie man erwarten kann, und es ist kein Zweifel, dass Nernst mit Hilfe der zwei Theorien der modernen physikalischen Chemie die richtige Erklärung der Erscheinung gefunden hat. Auf eine andere Erscheinung, die mit der Diffusion zusammenhängt, möchte ich noch mit einigen Worten die Aufmerksamkeit lenken, weil sie sich nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation leicht erklären lässt und ohne dieselbe ganz unerklärbar erscheint. Wenn ich Chlorwasserstoffsäure in Wasser löse, und über diese Lösung reines Wasser schichte, so wird die Lösung nach kurzer Zeit negativ, das Wasser darüber positiv geladen sein, weil die Bewegung der H-Ionen etwa fünf mal schneller ist (bei 12°C), als die der Cl-Ionen. Die Diffusionskonstante von verdünntem HCl ist beobachtet sowohl, wie auch von Nernst berechnet zu 2,09 bei

---

[1]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 110 (1887). 2, 289 (1888).

[2]) Nernst, ebenda, 2, 613 (1888).

12°C. Wenn keine elektrischen Ladungen vorhanden wären, die ihren Einfluss geltend machen, so müsste die Diffusionskonstante der H-Ionen gleich 6,17 sein. Nun habe ich gefunden,[1]) dass der Zusatz einer Substanz wie Alkohol oder Rohrzucker, oder auch eines Salzes zu dem Wasser, in dem die Diffussion vor sich geht, dieselbe immer verzögert, solange es sich um Nicht-Elektrolyte handelt, die diffundierenden Moleküle also nicht elektrisch geladen sind. Wenn die Moleküle des HCl nicht in geladene Ionen dissoziert wären, wäre also mit Sicherheit vorauszusagen, dass in einer normalen Chlornatriumlösung die Diffusion von HCl langsamer vor sich gehen müsste, als in reinem Wasser, und zwar, wie sich aus anderen Experimenten ergibt, um etwa 9 % langsamer.

Aber genau das Gegenteil tritt ein. Die elektrische Ladung zieht nicht nur die $\overset{+}{H}$-Ionen, sondern auch die $\overset{+}{Na}$-Ionen zurück; die wirksame Kraft verteilt sich gewissermassen auf eine grössere Anzahl von Molekülen. Sind auf ein Molekül HCl n Moleküle NaCl zugegen, so ergibt eine einfache Rechnung folgende Werte für die Diffusionskonstante K der H-Ionen (wir sagen der Säure) bei 12°C.

| n | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 2,09 | 2,20 | 2,30 | 2,58 | 2,96 | 3,52 | 4,44 | 5,07 | 6,17. |

Wenn die Zahl der NaCl-Moleküle sehr gross wird, so übt die elektrische Kraft keinen merklichen Einfluss auf die Bewegung der H-Ionen mehr aus, die Diffusion geht genau so vor sich, als ob keine elektrische Kraft sie verzögerte, und K erreicht den Wert 6,17. Bei den Versuchen war ein zilindrisches Gefäss zu einem Viertel mit einer Lösung gefüllt, die 1,04 Mol HCl und in einem Fall 0,1 in einem zweiten 0,67 Mol NaCl im Liter gelöst enthielt. Darüber wurden Lösungen von gleichem NaCl-Gehalt, aber frei von HCl geschichtet, die drei Viertel des Gefässes einnahmen. Dann wurde die Diffusion beobachtet und die Konstanten für die beiden Konzentrationen zu 2,50 und 3,51 gefunden. Salzsäure in reinem Wasser hätte 2,09 ergeben; die berechneten Werte sind 2,43 und 3,47. In derselben Weise wurde das untere Viertel des Gefässes mit 0,54nNaOH gefüllt, und ihre Diffusion beobachtet, wobei als Lösungsmittel reines Wasser, 0,067-normale NaCl-Lösung und 0,25 normale NaCl-Lösung dienten. Es ergaben sich bei 12°C folgende Diffusionskonstanten für die Base (eigentlich für das OH-Ion): 1,15, 1,51 und 1,90, während die berechneten Zahlen waren: 1,15, 1,50 und 2,00. Eine grosse Zahl (25) anderer Versuche, mit verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure, Salpetersäure, Natrium- und Kaliumhydroxid, in verschiedenen

---

[1]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 10, 51 (1892).

Salzlösungen, gaben alle dasselbe Resultat, nämlich: Die Diffusions-Konstante nimmt zu, nahezu quantitativ der Theorie gemäss, und im entgegengesetzten Sinne, als zu erwarten wäre, wenn die diffundierte Substanz nicht elektrolytisch dissoziert wäre.

Das Studium der elektromotorischen Kräfte zwischen Elektrolyten mit Hilfe der Nernstschen Theorie, die auf die modernen Anschauungen gegründet ist, hat zum ersten Mal zu einer mechanischen Erklärung des Vorgangs geführt, der die elektromotorische Kraft erzeugt. Dieses Studium hat auch eine sehr wertvolle Methode geliefert, die Konzentration einer Ionengattung in Anwesenheit anderer Ionen oder Moleküle mit Hilfe von elektrischen Potentialmessungen zu bestimmen. Eine ähnliche Methode liefern uns die katalytischen Prozesse, diese eignet sich besonders für die Bestimmung der im Haushalt der Natur so wichtigen Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$.

---

## 14. Kapitel: Empirische Regelmässigkeiten. Ungelöste Fragen. Einwände.

Schon im Jahre 1890, nur drei Jahre nach dem Erscheinen der voll ausgebildeten elektrolytischen Dissoziations-Theorie, sagte van't Hoff von ihr, sie sei „fast zu einer Tatsache geworden."[1]) In viel höherem Grade kann dies heute von ihr gesagt werden, nachdem sie verbunden mit der Theorie des osmotischen Druckes, sich auf fast allen Gebieten der modernen Wissenschaft anwendbar und fruchtbar erwiesen hat. Indessen sind noch einige Fragen ungelöst geblieben, die neue Forschungen und Verallgemeinerungen zu ihrer Entscheidung verlangen. Von grosser Wichtigkeit ist die Abweichung der Neutralsalze und anderer starker Elektrolyte, schon in 0,01-normalen Lösungen, von dem einfachen Massenwirkungsgesetz das Ostwald und Bredig bei schwachen Säuren und Basen bestätigt gefunden haben.

Diese Abweichung, die neuerlich Gegenstand einer sehr sorgfältigen und ausgedehnten Prüfung von Jahn[2]) in Berlin gewesen ist, erinnert an die einfacheren und durchsichtigeren Beziehungen der undissozierten Stoffe, z. B. des Rohrzuckers. Die Gefrierpunktsdepression E der Rohrzucker-Lösung müsste, wenn das van't Hoffsche Gesetz exakt giltig

---

[1]) van't Hoff, Z. f. phys. Ch. 5, 322.

[2]) Jahn, Z. f. phys. Ch. 33, 545. 35, 1 (1900). 37, 490 u. 673 (1901).

wäre, der Konzentration n proportional sein; es müsste sein $E = 1{,}85\ n$ wenn n in Mol p. Liter ausgedrückt ist, oder $E = 0{,}0541\ n$, wenn n in g Zucker in 100 cm³ ausgedrückt ist. Das ist nicht der Fall, sondern der Gefrierpunkt sinkt rascher, wie aus der folgenden Tabelle zu sehen ist, wo n in g per 100 cm³ ausgedrückt ist

| n | E | $\frac{E}{n}$ | $\varrho$ | $\frac{\varrho}{n}$ | $\frac{\varrho}{E}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 3,41 | 0,085 | 11,68 | 0,292 | 3,43 |
| 20 | 1,37 | 0,068 | 4,54 | 0,227 | 3,32 |
| 10 | 0,612 | 0,061 | 2,07 | 0,207 | 3,38 |
| 4 | 0,228 | 0,057 | 0,77 | 0,192 | 3,37 |

Es sind das die Abweichungen von dem einfachen Gesetz, die bei höheren Konzentrationen auftreten. Offenbar strebt $\frac{E}{n}$ mit abnehmender Konzentration dem Wert 0,054 zu, den das van't Hoffsche Gesetz verlangt. Aehnlich ist bei den Gasen das Boylesche Gesetz nicht mehr streng giltig, wenn die Konzentration grösser wird, bei sehr niedrigen Drucken dagegen gilt es, was zwar angezweifelt worden ist (Mendelejeff[1]), Bohr[2]), aber durch die neuen Arbeiten Lord Rayleighs[3]) in aller Strenge bewiesen. Die Abweichungen der Gase von den idealen Gasgesetzen erklärt man aus der gegenseitigen Anziehung ihrer Moleküle; Ebenso kann man die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz verstehen, indem man sie auf die Anziehung zurückführt, die die gelösten Moleküle sowohl aufeinander, als auch besonders auf das Lösungsmittel, hier auf das Wasser, ausüben. Es ist nicht zu verwundern, dass die Abweichungen bei den gelösten Molekülen bedeutend stärker sind als bei den Gasmolekülen, etwa im selben Verhältnis wie die Flüssigkeit dichter als das Gas ist. Wir sehen also, dass diese Abweichungen der Lösungen in vollkommener Uebereinstimmung mit unserer Erfahrung an Gasen stehen.

Es ist interessant zu sehen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration ändert. Dieselbe ist in der Tabelle unter der Rubrik $\varrho$ nach Ostwalds Messungen gegeben, die Zahlen beziehen sich auf 25°C und 0,5 normal HCl-Gehalt. Man sieht, dass $\varrho$ mit der Konzentration n wächst, aber weit schneller als diese. Der springende Punkt ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $\varrho$ der Erniedrigung des Gefrierpunktes E oder dem osmotischen Druck des gelösten Rohrzuckers proportional ist, wie die Zahlen der letzten Kolumne zeigen..

---

[1]) Mendelejeff, Bull. de l'Ac. de St. Pétersbourg, **19**, 469 (1874).
[2]) Bohr, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), **27**, 459 (1886).
[3]) Rayleigh, Z. f. phys. Ch. **37**, 713 (1901). **41**, 71. **42**, 705 (1903).

Die Reaktionsgeschwindigkeit geht in die Gleichgewichtsgleichung ein (vgl. S. 121), es wäre daher richtiger, die zwei Faktoren dieser Gleichung nicht, wie oben gesehen, als Produkte der Konzentrationen der reagierenden Moleküle oder Ionen zu schreiben, sondern als Produkte ihrer osmotischen Drucke.

Die am stärksten dissozierten Elektrolyte befolgen, wie oben erwähnt, das Massenwirkungsgesetz nicht, das Ostwald und Bredig für schwache Säuren und Basen bestätigt haben. Das lässt sich leicht als eine Folge der Abweichungen verstehen, die die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration erleidet. Den Gefrierpunkt einer wässrigen Salzlösung können wir, solange sie sehr schwach ist, unter der Annahme berechnen, dass er proportional der Totalsumme der Ionen und der undissozierten Moleküle sinkt. Aber in höherer Konzentration treten Abweichungen wie bei Rohrzucker auf, und meistens ist der beobachtete Gefrierpunkt niedriger als der berechnete. Der Unterschied zwischen den beobachteten Werten der Gefrierpunktserniedrigung und den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten, bleibt, wie Noyes[1]) kürzlich festgestellt hat, unterhalb 2—3%, solange die Konzentration der untersuchten Salze (vom Typus KCl und $K_2SO_4$) sich unterhalb 0,25-normal bewegt. Mit etwa der gleichen Genauigkeit (1,1%) ist die Lösungswärme von Kaliumperchlorat aus der Leitfähigkeit berechnet worden. Das scheint mir darauf hinzuweisen, dass die Hauptabweichung des osmotischen Druckes von der Proportionalität mit der Konzentration sich wahrscheinlich auf den quantitativ unbedeutenden undissozierten Anteil bezieht.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung sollte mit steigender Konzentration abnehmen, entsprechend dem Rückgang der Dissoziation, tut es aber nur bei schwachen Lösungen, bei denen die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetze noch unbedeutend sind. Das beruht auf dem Ueberschuss des osmotischen Druckes über seinen berechneten Wert, ein Ueberschuss, der mit der Konzentration wächst. Daher zeigt sich bei mittleren Konzentrationen oft ein Minimum der molekularen Erniedrigung, die darauf mit der Konzentration wieder wächst. Das fand ich schon bei meinen Untersuchungen im Jahre 1888[2]) bei Lösungen von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $CdJ_2$. (Vgl. Fig. 19). Ein analoger Effekt hat sich bei der Diffusionskonstante gezeigt und ist auf dieselben Gründe zurückzuführen, wie ich 1892 zeigte (besonders für Salze vom Typus NaCl)[3]).

---

[1]) Noyes, Z. f. phys. Ch. **26**, 699 (1898). Science **20**, 599, 1904.
[2]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **2**, 496 (1888).
[3]) Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **10**, 88 (1892).

Die bisweilen geäusserte Bemerkung, dass diese Tatsachen mit der herrschenden Theorie in Widerspruch stehen, ist offenbar wenig begründet.

Es ist mehrfach beobachtet worden,, dass Lösungen in anderen Mitteln als Wasser sich ziemlich unregelmässig verhalten. Am schwersten lassen sich einige Befunde von Kablukoff[1]), Euler[2]), Godlewski[3]), Kahlenberg und Ruhoff[4]), Plotnikoff[5]) und vor allem Lincoln[6]) deuten, die Lösungen gefunden haben, bei denen die molekulare Leitfähigkeit, nach der Dissoziationstheorie also die elektrolytische Dissoziation, mit steigender Verdünnung scheinbar abnimmt.

Zu ähnlichen Schlüssen sind Steele, Mc. Intosh und Archibald[7]) gelangt, die Lösungen organischer Verbindungen, wie Aether und Aceton, in Halogenwasserstoffen untersuchten, und ebenfalls unter bestimmten Umständen eine „abnorme" Aenderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung fanden. Diese Verfasser zeigen, dass die gesamte Abnormität erklärlich wird, wenn man annimmt, dass n (2 oder 3) Moleküle des gelösten Körpers mit dem Lösungsmittel eine elektrolytisch leitende Verbindung eingehen. Das Gesetz der Massenwirkung verlangt, dass die Zahl der dissoziablen Moleküle, ausgedrückt als Bruchteil der gelösten Moleküle, mit zunehmender Verdünnung abnimmt, wodurch die gleichzeitige Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mehr als kompensiert werden kann. Diese Erklärungsweise wird auch auf andere ähnliche Messungen (von Kahlenberg und Ruhoff und von Plotnikoff) angewendet und rechnerisch durchgeführt. Die Untersuchungen können noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, indessen zeigen sie jedenfalls, dass der scheinbare Widerspruch nicht völlig unlösbar ist.

Zu ähnlichen Ansichten führen die Arbeiten anderer Forscher. Eine Untersuchung über die Leitfähigkeit von $HgCl_2$, KCl, KJ und KCN in Acetamid durch J. Wallace Walker und F. Godschall Johnson[8]) zeigte nämlich, dass bei den drei letzten Salzen die genannte Abnormität statt hat. Die Untersuchung der Wanderung der Ionen

---

[1]) Kablukoff, Z. f. phys. Ch. **4**, 429 (1889).
[2]) Euler, Z. f. phys. Ch. **28**, 619 (1899).
[3]) Godlewski, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1904.
[4]) Kahlenberg u. Ruhoff, Journ. phys. chem. **7**, 254 (1903).
[5]) Plotnikoff, Z. f. phys. Ch. **48**, 224 (1904).
[6]) Lincoln, Journ. of phys. chemistry **3**, 457 (1899).
[7]) Steele, Mc. Intosh und Archibald, Trans. Roy. Soc. London A, **205**, 99 (1905).
[8]) Walker u. Johnson, Journ. chem. Soc. London **87**, 1597 (1905).

scheint darauf hinzuweisen, dass dieselben mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen.

In einigen anderen Fällen hat wiederum eine genauere Untersuchung gezeigt, dass die angeblichen Abweichungen von der Theorie, die frühere Beobachter gefunden hatten, einer genügende Grundlage entbehrten. Z. B. hatte Wakeman[1]) aus seinen Messungen den Schluss gezogen, dass verschiedene schwache Säuren in Lösungen, die Wasser und Aethylalkohol enthalten, dem Verdünnungsgesetz nicht gehorchen, das Ostwald aufgestellt und für die betreffenden wässrigen Lösungen bestätigt gefunden hat. Die neuen Messungen von Godlewski[2]) haben gezeigt, dass Wakemans Messungen nicht richtig sind, und dass Ostwalds Gesetz auch hier gilt. Es ist wohl zu hoffen, dass auch andere Schwierigkeiten durch eingehendere Untersuchungen aus dem Wege geräumt werden können.

Obwohl die einfachen Gasgesetze auf stark dissozierte Elektrolyte nicht anwendbar sind, ausgenommen die stark verdünnten Lösungen unter 0,01-Normalität, so hat doch die Erfahrung einige empirische Regeln geliefert, die mit Erfolg solange angewendet werden können, bis die theoretischen Grundlagen aufgeklärt sind.

Eine solche Regel ist von Rudolphi[3]) und van't Hoff[4]) gegeben worden, um die Dissoziation starker Elektrolyte zu berechnen. In der Gleichung

$$(\text{Konz } XA) = \text{Konst. } (\text{Konz } X)^3, \qquad \text{(vgl. S. 52.)}$$

die von den Gasgesetzen gefordert wird, wenn Gleichgewicht zwischen den undissozierten Molekülen XA und ihren in gleicher Konzentration anwesenden Ionen $\overset{+}{X}$ und $\overset{-}{A}$ besteht, ersetzte van't Hoff die Potenz 2 durch die Potenz $\frac{3}{2}$, und fand eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen der Gleichung und den experimentellen Befunden. Das zeigt sich z. B. in nachstehenden Zahlen, die für Silbernitrat bei 25° C gelten. $M_v$ ist die molekulare Leitfähigkeit (gleich der spezifischen Leitfähigkeit, dividiert durch die Konzentration), bei der Verdünnung von v Liter per Gramm-Molekül $Ag\,NO_3$. x ist der dissozierte Anteil (gleich $\frac{M_v}{M_\infty}$), K ist der Wert der Konstanten in der Gleichung $\frac{1-\alpha}{v} K = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^{\frac{3}{2}}$

---

[1]) Wakeman, Z. f. phys. Ch. **11**, 49 (1893).
[2]) Godlewski, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1904, 239.
[3]) Rudolphi, Z. f. phys. Ch. **17**, 385 (1895).
[4]) van't Hoff, Z. f. phys. Ch. **18**, 300 (1895).

Die verschiedenen Werte von K liegen sehr nahe bei dem Mittel-

| v | $M_v$ | ∞ | K |
|---|---|---|---|
| 16 | 102,3 | 0,828 | 1,00 |
| 32 | 108,0 | 0,875 | 1,08 |
| 64 | 111,0 | 0,899 | 0,96 |
| 128 | 114,3 | 0,926 | 1,03 |
| 256 | 116,9 | 0,947 | 1,05 |
| 512 | 118,7 | 0,962 | 1,04 |
| ∞ | 123,5 | 1,00 | — |

wert 1,03, die Gleichung bewährt sich also.

Eine noch bessere Uebereinstimmung lässt sich offenbar erreichen, wenn die Potenz, in die die Ionen-Konzentration erhoben wird, aus den Versuchszahlen bestimmt und nicht von vornherein gleich 1,5 gesetzt wird. Das geschah zuerst durch Storch[1]); nach Noyes[2]) schwankt der Exponent bei verschiedenen Salzen zwischen den Werten 1,43 und 1,56. Auf diese Weise lassen sich die beobachteten Werte der Leitfähigkeit der Salze bis zu einer Konzentration von 0,2-Normalität darstellen.

Es hat sich gezeigt, dass van't Hoffs Gleichung mit dem Exponenten 1,5 nicht nur für Salze, die aus zwei Ionen bestehen, sondern auch für Salze, die aus einer grösseren Zahl Ionen bestehen, Giltigkeit hat. Aus theoretischen Gründen scheint notwendig, anzunehmen, dass sie auf sehr verdünnte Lösungen nicht anwendbar ist, denn hier muss das Massenwirkungsgesetz erfüllt sein.

Eine andere Regel, die sich als annähernd richtig herausgestellt hat, besagt, dass Salze desselben Typus bei gleicher molekularer Konzentration ungefähr gleich stark dissoziert sind, und dass der Anteil, der bei dieser Konzentration undissoziert bleibt, dem Produkt aus den Valenzen der zwei Ionen proportional ist. So beträgt in 0,05 normaler Lösung bei 18° C der undissozierte Anteil im Mittel bei Salzen vom Typus KCl (Valenzen 1 und 1) 13,5%, bei Salzen vom Typus $CaCl_2$ oder $K_2SO_4$ (Valenzen 2 und 1 oder 1 und 2) etwa das Doppelte, nämlich 30%, bei Salzen vom Typus $CuSO_4$ (Valenzen 2 und 2) etwa 60%. Diese Regel ist von Noyes[3]) gegeben, unter Abänderung eines älteren Satzes von Ostwald.

Wenn die Lösungen zweier schwacher Säuren HA und $HA_1$ gemischt werden, die dieselbe Anzahl Ionen im $cm^3$ enthalten (man nennt solche Lösungen „isohydrisch"), so verlangt das allgemeine Gesetz

---

[1]) Storch, Z. f. phys. Ch. **19**, 13 (1896).
[2]) Noyes, Science **20**, 582 (1904).
[3]) l. c. S. 584.

des Gleichgewichtes, dass sich die Dissoziation nicht ändert. Denn es gilt von der Mischung die Gleichung des Massenwirkungs-Gesetzes:

$$(\text{Konz HA}) = \text{Konst} \times (\text{Konz. } \overset{+}{\text{H}}) \times (\text{Konz } \overset{-}{\text{A}})$$

und wird darauf im Verhältnis 1 : n gemischt, so vermindert sich (Konz HA) im Verhältnis 1 : (n + 1), (Konz $\overset{+}{\text{H}}$) bleibt unverändert und (Konz $\overset{-}{\text{A}}$) vermindert sich ebenfalls im Verhältnis 1 : (n+1). Wenn also vorher die Konzentrationen in der Lösung der Säure HA im Gleichgewicht waren, so werden sie es auch nach dem Vermischen der beiden Lösungen bleiben. Das gleiche gilt offenbar für die Lösung der Säure $HA_1$. Wenn wir also berechnen wollen, wie gross die Leitfähigkeit einer Lösung von zwei schwachen Säuren in einer bestimmten Menge Wasser ist, müssen wir uns das Wasser in zwei Teile geteilt denken, so dass zwei isohydrische Lösungen entstehen. Wenn diese die Leitfähigkeiten a und $a_1$ und die Volume v und $v_1$ haben, so berechnet sich die Leitfähigkeit c der Mischung aus der Gleichung:

$$c(v + v_1) = av + a_1v_1.$$

Dieses Gesetz ist für Elektrolyte, die den einfachen Gasgesetzen folgen, theoretisch abgeleitet worden[2]), es hat sich aber gezeigt, dass es auch für die stark dissozierten Elektrolyte gilt. So z. B. fand ich für die Salze $KNO_3$, $KClO_3$ und $NaNO_3$, die als demselben Typus zugehörig, nach dem Gesagten in äquinormaler Lösung gleich stark dissoziert sind, folgende Differenzen $\Delta$ zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert der Leitfähigkeit ihrer Mischungen, in 0,5 normaler Lösung und bei 18,5°C.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | cm³ | 0,5 normal | $KNO_3$ | + 0,9 | cm³ | 0,5 normal | $KClO_3$ | $\Delta$ = — 0,03 % |
| 8 | „ | „ | „ | + 2 | „ | „ | „ | — 0,22 „ |
| 8 | „ | „ | „ | + 4 | „ | „ | „ | — 0,26 „ |
| 8 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,00 „ |
| 4 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,06 „ |
| 2 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,10 „ |
| 0,9 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | + 0,01 „ |
| 8 | „ | „ | „ | + 2 | „ | „ | $NaNO_3$ | — 0,00 „ |
| 8 | „ | „ | „ | + 4 | „ | „ | „ | — 0,05 „ |
| 8 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,05 „ |
| 4 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,30 „ |
| 2 | „ | „ | „ | + 8 | „ | „ | „ | — 0,33 „ |

[2]) Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), **30**, 51 (1887). Z. f. phys. Ch. **2**, 284 (1888).

Die Differenzen überschreiten bei diesen recht konzentrierten Lösungen kaum die Versuchsfehler. Noch besser ist die Uebereinstimmung bei niedrigeren Konzentrationen.

Diese Regel kann auf die Mischung einer beliebigen Anzahl elektrolytischer Lösungen ausgedehnt werden, vorausgesetzt, dass die Bedingungen des Gleichgewichts zwischen verschiedenen Salzen dabei erfüllt bleiben. Daher ist sie von grossem Wert, wenn es sich um die Bestimmung der wahren Zusammensetzung einer viele Elektrolyte enthaltenden Flüssigkeit handelt, z. B. des Meerwassers oder der Flüssigkeiten im lebenden Körper.

Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte haben wir immer die Annahme gemacht, dass die Reibung der bewegten Ionen gegen die umgebende Flüssigkeit unabhängig von der Konzentration des Salzes ist. Das ist sicher richtig für verdünnte Lösungen, aber schon bei 0,1-normalen Lösungen erreicht die Korrektion für die Aenderung dieser Reibung wahrscheinlich in einigen Fällen 2—3%, nämlich bei Lösungen mit grosser innerer Reibung, wie Natriumsulfat- und Natrium-Acetatlösungen. Wahrscheinlich wächst diese Korrektion dann nahezu proportional mit der Konzentration. Einen wahrscheinlichen Wert dieser Korrektion erhält man, wenn man sie dem prozentigen Zuwachs der inneren Reibung der Lösung, verglichen mit reinem Wasser, gleichgesetzt, oder besser noch der entsprechenden prozentischen Abnahme des Diffusionskoeffizienten eines Nichtelektrolyten in dieser Lösung. In 0,1 äquivalentnormalen Lösungen von NaCl, $Na_2SO_4$ und $NaCH_3CO_2$ betragen diese Werte 0,7, 1,8 und 2,8% der inneren Reibung und 0,8, 1,6 und 2,5% der Diffusion. Nach der nahen Analogie zu schliessen, die zwischen den Prozessen der Diffusion und der Elektrizitätsleitung bestehen, dürfte die Beeinflussung dieser beiden Vorgänge von der gleichen Grössenordnung sein, und wie wir aus experimentellen Tatsachen in anderen Fällen wissen, auch diejenige der inneren Reibung. Wenn eine solche Korrektion für die Leitfähigkeit eingeführt wird, so müssen bei Salzen, die Lösungen mit grosser innerer Reibung geben, die Zahlen, die den Dissoziationsgrad angeben, bedeutend steigen. Nun sind innerhalb einer gegebenen Salzgruppe (z. B. vom Typus KCl) die unkorrigierten Werte des Dissoziationsgrades um so niedriger, je grösser die innere Reibung der betreffenden Salzlösung ist. Es ist daher zu erwarten, dass nach Einführung dieser Korrektion die Werte für verschiedene Salze viel besser untereinander übereinstimmen werden, als es jetzt mit den unkorrigierten Werten der Fall ist.

Auch die Berechnung des Dissoziationsgrades und der Leitfähigkeit von Gemischen würde wahrscheinlich nach Einführung dieser Korrektion bessere Resultate geben, als jetzt. Allgemein gesprochen, scheint es mir

sehr wichtig zu sein, diese Korrektion einzuführen, ehe man eine weitere theoretische Behandlung der Probleme unternimmt, die mit den Abweichungen der gelösten Salze von den einfachen Gasgesetzen zusammenhängen.

Aus dem, was über die Leitfähigkeit von Gemischen gesagt worden ist, geht ohne weiteres hervor, dass eine Gleichung von der Form, wie sie van't Hoff und Storch vorgeschlagen haben, sich nicht auf eine gemischte Lösung mehrerer Salze XA, $X_1A_1$ usw. ausdehnen lässt. Ich habe statt dessen folgende Form vorgeschlagen:

$$(\text{Konz. des undissoz. } XA) = \frac{\text{Konst. (Konz. d. Ionen } \overset{+}{X})\ (\text{Konz. d. Ionen } \overset{-}{A})}{\sqrt{(\text{Totale Konz. d. Ionen } \overset{+}{X} + \overset{+}{X_1} + \ldots + \overset{-}{A} + \overset{-}{A_1} + \ldots)}}$$

Wie man aus diesen Bemerkungen entnehmen kann, steht der Forschung noch ein weites Feld offen, wo Daten zur Vervollständigung unserer heutigen Kenntnisse gesammelt werden können. Aber wir haben kein Recht zu glauben, dass die neuen Untersuchungen alle Fragen erschöpfen werden. Denn sicher werden bei dem Versuch, die alten zu lösen, neue Probleme auftauchen.

# Namen-Register.


Abegg 69—71, 76
Abraham 93
Amagat 9
Ampère 46
Archibald 166
Archimedes 10
Aristoteles 11, 13
Arrhenius 24, 119, 134, 145, 147, 149, 153, 156, 159, 161, 162, 165, 169
Avogadro 53, 63, 64, 96, 97, 99, 101 bis 103, 111, 140.

Baeyer 74
Bartoli 7, 147
Beccaria 42
Becker 77
Beckmann 142
Bergman 114
Berkeley 139
Bernoulli 99
Berthelot 58, 114, 118, 123
Berthollet 14, 15, 38, 39, 114, 115, 116, 121
Berzelius 15, 16, 45, 46, 48, 51, 54, 56, 63, 64, 69–71, 82, 92, 96, 114, 117
Bodländer 70, 155
Bohr 164
Boltwood 18
Boltzmann 1, 7, 100, 103, 128
Boyle 8, 9, 13, 94, 95, 99, 108, 111, 139, 164
Bredig 153, 163, 165
Bunsen 44, 101

Cannizzaro 97
Carlisle 44, 48
Carnelley 130
Carnot 6, 7
Cavendish 39, 42
Charles 95
Clark 151
Clausius 7, 100, 120, 135
Cohen 120, 147
Colding 6
Cook 113
Cotton 65
Coulomb 8
Crafts 125

Daniell 58, 70
Dalton 4, 13, 15, 16, 31, 34, 38, 39, 63 71, 95, 96
Davy 39, 44, 45, 48, 54
Debray 128, 129
Deimann 43
Demokritos 4, 13, 16
Deville 35, 97, 125, 128
Dittmar 31
Donders 137
Dulong 115
Dumas 51

Ebert 56
Empedokles 11—13
Euler 166
Exner 6
Eykman 140, 142

Fanjung 157, 158
Faraday 47—51, 54, 56, 82
Favre 129
Fick 10
Fischer, E. 68, 92
Fourier 1, 9, 10
Frowein 62, 132

Galilei 10
Gassendi 13
Gay-Lussac 63, 94—96, 99, 115
Gibbs 7, 29, 124, 128, 132, 134
Gladstone 149
Godlewski 166, 167
Gore 135
Graham 101, 107
Grotthuss 48
Guldberg 15, 120, 121, 123, 124, 126, 136
Guthrie 28

Hamburger 137
Hankel 6
Harden 15
Hartley 139
Hautefeuille 128
Helmholtz 7, 39, 42, 51—54, 56, 58, 59, 64, 81, 146, 147
Heydweiller 13, 158, 159
Hisinger 45
Hittorf 49, 61
van't Hoff 3, 7, 22, 36, 53, 60, 65, 66, 99, 116, 118, 120, 123, 127, 130, 132, 135, 139—145, 147, 153, 155 156, 158, 161, 163—165, 167, 168, 171
Hood 120
Horn 139
Horstmann 62, 124, 126, 128, 132, 135

Isambert 61, 132

Jahn 147, 150, 163
Jarry 62, 132
Johnson 166
Jones 21—24, 33, 147
Juhlin 131

Kablukoff 166
Kahlenberg 151, 166
Kaufmann 93
Kekulé 64, 67, 68
Kelvin s. W. Thomson
Kohlrausch, F. 20, 21, 25, 145, 146, 149, 158, 159, 161
Kohlrausch, W, 21
Kolbe 64
Konowalow 29, 31, 32
Kopp 148
Krönig 151
Kundt 102

Landolt 13, 148
Langer 128
Lavoisier 4, 12, 13, 48, 148
Le Bel 65
Leblanc 57
Le Chatelier 128, 129
Lemoine 128
Lenard 77—80, 82, 89
Lescoeur 132
Lincoln 166
Lockyer 17
Loeb 151
Loschmidt 108

Mac Intosh 166
Malaguti 115, 116
Marggraf 115
Mariotte 8, 95
van Marum 42, 43
Marvin 131
Maxwell 7, 100, 103—106, 109, 112
Mayer, R 6, 7
Mayow 12
Mendelejeff 19—21, 24, 76, 83—85, 87, 103, 164
Meyer, L. 108
Meyer, O, E. 106, 107, 111
Meyer, V. 69, 125, 128
Meyerhoffer 27
Michelson, A. 111
Miolati 132
Morse 139
Mossotti 110
Müller-Erzbach 132

Nagaoka 89
Natanson, E. u. L. 128
Natterer 9
Naumann 128
Nernst 59, 146, 147, 155, 161, 163

Newton 5, 8, 18
Nicholson 44, 48
Nilson 69
Noyes 155, 165, 168

Ohm 1—3, 8—10
Ostwald 39—42, 111, 118, 120, 123, 124, 134, 147, 150—154, 157—160, 163 bis 165, 167
Oudemans 150

Paets van Troostwyk 43
Pareau 60, 132
Paul 151
Péan de St. Gilles 118, 128
Pebal 97, 98
Perkin 150
Perrot 43
Pettersson 69
Pfeffer 137—139, 143
Picker 52
Pickering 21
Planck 7, 59, 110, 127, 157
Plato 11
Plotnikoff 166
Priestley 39, 42
Proust 14, 38, 39, 63
Prout 16, 77, 82

Ramsay 17, 83, 87, 90
Raoult 21, 33, 135, 136, 140—142, 145, 147
Rayleigh 8, 16, 164
Regnault 9, 131
Reicher 155, 160
Richarz 56
Richter 14, 63
Ritter 43, 46, 48
Roberts-Austen 37
Röntgen 148, 149
Rogowsky 118
Roscoe 15, 16, 31
Rose 115
Rudolphi 167
Ruhoff 166
Rutherford 17, 18, 90—92

Scheel 131
Scheele 14
Schneider 148, 149
Schroeder 146, 148
Schwab 120
Schweigger 3
Silbermann 129
Sjöqvist 155
Smoluchowski 113
Snell 3
Soddy 17, 18, 90, 92
Spohr 119
Stark 89
Stas 16
Steele 166
Stoney 111, 113
Storch 168, 171
Strutt 18, 79

Tammann 69
Than 98
Thomsen, Jul. 58, 60, 114, 122, 131, 132, 135, 154, 157, 158
Thomson J. J. 42, 81—83, 85—90, 110
Thomson, W. (Lord Kelvin) 6, 7, 37, 58
Tilden 130
Traube 137
Travers 87
Troost 128
True 151

Valson 147, 148
Villiger 74
Vogel 151
Volta 43, 44—46, 95
De Vries 136, 137, 139

Waage 15, 120, 121, 123, 124, 126
van der Waals 9, 108, 110
Wakeman 167
Wald 35, 38, 39
Walker 166
Warder 119
Waterston 99
Wedekind 68
Wenzel 14, 116
Werner 68—72, 76, 77, 132
Wiedemann 132, 150
Wien 7
Wilhelmy 116—118
Winkelmann 131
Williamson 66, 120
Wislicenus 66
Würtz 98, 128
Wys 159

# Sach-Register.


Absorptions-Spektrum 151—152
Acetamid 124—125, als Lösungsmittel 166
Additive Eigenschaften 147
Aequivalent, elektrochemisches 47—50
Aetherwirbel 34
Aethyläther: Bildung 120, als Lösungsmittel 140
Aethylalkohol: Hydrate 24, als Lösungsmittel 166, innere Reibung der Lösungen 24, Siedepunkt der Lösungen 29—30
Aethylenbindung 66—67
Affinität 42, 52 u. f., 114 u. f., 152 u. f.
Aggregatszustände 36
Aktinium 18
Alkalimetalle, Darstellung 44
Alkohol s. Aethyl usw.
Ammoniakverbindungen 61, 132
Ammonium 92
Ammoniumchlorid 71—74, 97—98
Amylenbromhydrat 98—99, 128
Argon 87
Astrakanit 130
Asymmetrischer Kohlenstoff 65—68
Atmosphären der Himmelskörper 112 bis 113
Atom, Konstitution des 16—18, 34, 81 u. f.
Atomgewicht 15—16
Atomtheorie 4, 13—16, 34 u. f.
Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase 101
Avidität 114, 122—125, 134, 152 u. f., 159

Bariumsulfat 115—116, 121—122
Basen, Stärke der 160
Bimolekulare Reaktion 119
Blutkörperchen 137
Brechungsindex der Gase 109
Brom 69, 128

Chlorwasserstoff: Siedekurve der Lösungen 29—31, Gefrierkurve 31
Chromchloride 69

Dampfdichte 69, 126, 128
Dampfspannung: Ammoniakverbindungen 61, 132, Eis 61, Hydrate 60, 129 - 130, Lösungen 25, 135—136, 140—142
Destillation, fraktionierte 30
Dielektrizitätskonstante 109—110
Diffusion 9—10, 36, 105—106, der Elektrolyte 146, 160 u. f., 165
Dissoziation: der Gase 35, 97—99, 125 bis 128, 169—170, der Elektrolyte 134, 144 u. f.
Dissoziationsgrad 126—128, 144, 167 bis 170
Dissoziationswärme 127
Doppelbindung 73—75
Dualistische Theorie 51, 70

Eisenchloride 69
Elektrizität, atomistische Konstitution der 42
Elektrische Kräfte 41—42, zwischen Atomen 45—46, 52 u. f.
Elektrische Ladung des Atoms 110

Elektrische Leitung 1 u. f.
der Elektrolyte 51 u. f., 134—135, 144 u. f.
dgl. unter Druck 157, in Gemischen 170
der Isolatoren 52
reiner Stoffe 25
der Schwefelsäure 20—21
Elektrode 48
Elektrolyse 43—49, 51 u. f., 134—135
Elektromotorische Kraft 54—58, 162
Elektronen 77 u. f.
Elemente 11
Energie 6—7
Essigsäure als Lösungsmittel 21—24
Ester: Bildung 118, 123—124, Verseifung 119—120, 160

Farbe der Lösungen 151—152
Ferrocyanide 50, 149
Fluoresceïnderivate 151
Fumarsäure 66—67

Galliumchloride 69
Gasgesetze 8—9, 94—96, 163
Gastheorie, kinetische 99 u. f.
Gefrierpunkt der Lösungen 21—23, 26—29, 31, 135—136, 140 u. f., 163—165
Gifte 150
Gleichgewicht 114 u. f., zwischen Elektrolyten 152 u. f.

Heilmittel 150
Helium 17—18, 83, 89—92, 113
Heterogenes Gleichgewicht 128—134, 154
Homogenes Gleichgewicht 122—124, 128
Hydrate 19 u. f., 60—62, 75—76, 129 bis 131
Hydrolyse 155, 158
Hylotropie 35
Hypothese 3 u. f.

Indiumchloride 69
Individuum, chemisches 14—15, 35
Inversion des Rohrzuckers 117—118, 124—125, 159
Ionen 47—50
Ionen, komplexe 50, 62, 76
Ionenreaktionen 149—150
Ionenreibung 169—170
Isohydrie 168—169
Isomerie, optische 65—68
Isotonie 136—137

Jodwasserstoff 128
Jod 69, 87, 125—127

Kalium, Atomgewicht 87
Kalziumkarbonat 128—129
Kapillarität 37
Katalyse 117, 120, 159—160
Kathodenstrahlen 77—80
Kinetische Theorie der Gase 99 u. f.
Kohlenstoff 64—67
Kompressibilität 148—149
Kondensierte Systeme 130
Kontravalenz 70—71
Konzentrationsketten 59, 146, 162
Koordinationszahl 76
Koronium 85
Kristallisation 37
Kristallwasser 59—60, 129—130
Kryohydrate 28
Kupfer-Zink-Element 58
Kupfersulfat, Hydrat 60, 77

Leitfähigkeit, s. elektrische u. Wärme
Löslichkeit 25—26, 36—37, 61
Lösungen, feste, 36—37, 143
Lösungsmittel, nicht wässrige 141, 165
Lösungswärme 60

Maleïnsäure 66—67
Masse, Erkaltung der 12—13, 147
Massenwirkungsgesetz 114—116, 121, Abweichungen davon 163 u. f.
Materie, Konstitution der 34, 92—93
Metalle, Dampfdichte der 69
Methylacetat 124—125, 158
Molekül-Dimensionen 80—81, Geschwindigkeit 101, 104—105, 107 bis 109, Zahl 109—110
Molekülverbindungen 59—62, 75—76, 129—130
Molekulargewicht 96, 97, 140—142
Molekularrefraktion 123
Molekularvolumen 147—148

Natriumchlorid, Gefrierkurve 28—29
Natriumphosphat, Hydrate 60—62, 129 bis 131
Natriumsulfat, Löslichkeit und Hydrate 26
Nebenvalenzen 70—71
Neutralisation 14
Neutralisationsvolumen 123, 157
Neutralisationswärme 122, 156
Neutralsalzwirkung 120, 159

Oberflächenspannung 37, 148
Osmose und osmotischer Druck 136 u. f. 169
Oxidation 4, 12
Oxonium 74

Pararosanilinsalze 152
Periodisches System 76, 83 u. f.
Permanganate 152
Phasen, Phasenregel 129, 132—134
Phlogiston 3—4, 11
Polarisationskapazität 80—81
Polonium 90
Proportionen, konstante und multiple 14—16, 35 u. f., 63
Propylalkohol 32

Radium, Radivaktivität 17—18, 89—92
Reaktionsgeschwindigkeit 116 u. f. 159, 164
Reibung, innere: der Gase 106—107, der Lösungen 24—25, der Elektrolyte 169—170
Reversibilität 56
Rohrzucker: Gefrierkurve 163, Inversion 117—118, 124—125, 159

Säure-Base-Kette 57, 158
Säuren, Avidität 114, 122—125, 152 u. f. 159
Schwefelsäure 19—23, 26—28
Semipermeabilität 137—139, 142—143
Siedekurven 29—33
Siedepunkt von Lösungen 141—144
Silberchlorid 57—58, 150
Silberchloridammoniak 61, 132
Spannungsreihe 45—46
Spektrum: Absorptions- 151 — 152, Linien III, Serien, Banden 59, der Sterne 17
Statistische Methode 7
Stereochemie 65—68
Sterne, Atmosphäre 112—113, Spektrum und Zusammensetzung 17
Stickstoff, Stereochemie des 69
Stickstoffdioxid 128
Stickstoffoxide 53
Stöchiometrische Verhältnisse 14
Strahlung, leuchtende 72

Tellur 176
Theorie 1 u. f.
Thorium 18, 91

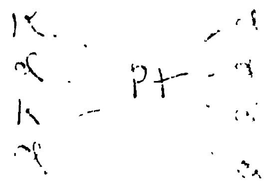
Umwandlungspunkt 26, 130
Ungesättigte Verbindungen 53, 64, 68 bis 69
Uran 18, 91

Valenz 50, 63 u. f., 83 u. f.
Versuchsfehler 7
Verwitterung 115
Viskosität s. Reibung, innere

Wärme, mechanische Theorie der 6—7
Wärme, spezifische der Gase 102—104
Wärmeleitung 1—4, in Gasen 106—107
Wanderung der Ionen 49, 62
Wasser: bei 0° 61, 129, 131; Dissoziation 35, dgl. elektrolytische 155—158, Elektrolyse 43 — 44, Leitfähigkeit 158, Molekulargewicht 75
Wasserstoff als Urelement 16 — 17

Zellen: osmotische 137—139, pflanzliche 136

Druck von Paul Friedrich, Schkeuditz-Leipzig.



THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

FEB 6 1940

LD 21–100m-7,'39(402s)

YC 91542

QD 453
A79

111902